

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
МОСКОВСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Лабораторный практикум «ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСИСТЕМ»

Под редакцией Г.И. Жабрева

*Рекомендовано УМО "Ядерные физика и технологии"
в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений*

Москва 2007

УДК 620.3 (076.5)

ББК 22.37я7

П53

Лабораторный практикум "Получение и исследование наносистем" / С.В. Антоненко, И.Ю. Безотосный, Г.И. Жабрев, А.А. Тимофеев / Под ред. Г.И. Жабрева. – М.: МИФИ, 2007. – 72 с.

Изложены основы получения и различные экспериментальные методики исследования наносистем.

Практикум предназначен для студентов, обучающихся по специальности «Физика конденсированного состояния вещества» и специализирующихся по кафедре "Сверхпроводимость и физика наноструктур", а также может быть рекомендован для слушателей групп повышения квалификации специалистов в области получения и исследования наноструктур.

Пособие подготовлено в рамках Инновационной образовательной программы.

Рецензент д-р физ.-мат. наук, проф. Э.А. Маныкин

ISBN 978-5-7262-0864-0

© *Московский инженерно-физический институт*
(*государственный университет*), 2007

СОДЕРЖАНИЕ

Порядок выполнения лабораторных работ	4
Лабораторная работа 1. Получение графитовых пленок с нанотрубками	5
Лабораторная работа 2. Изучение электрофизических свойств графитовых пленок с нанотрубками	15
Лабораторная работа 3. Изучение полупроводниковых наноструктур с помощью фотолюминесценции под действием лазерного облучения	19
Лабораторная работа 4. Методы подготовки образцов для просвечивающей электронной микроскопии	29
Лабораторная работа 5. Определение размеров наночастиц благородных металлов с помощью просвечивающего электронного микроскопа	42
Лабораторная работа 6. Определение индексов хиральности углеродных нанотрубок	55
Лабораторная работа 7. Проведение анализа элементного состава образца с помощью анализатора потерь энергии электронов	64

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

В ходе подготовки к лабораторной работе необходимо:

- внимательно прочитать описание работы (при необходимости воспользоваться списком рекомендованной литературы);
- разобраться в порядке выполнения лабораторной работы и схеме измерения;
- ответить на все контрольные вопросы, предлагаемые в работе;
- подготовить краткое (1–2 стр.) описание лабораторной работы с необходимыми схемами;
- подготовить съемный носитель (дискету/флэшку) для записи полученных результатов.

В ходе выполнения лабораторной работе необходимо:

- строго следовать указаниям преподавателя и инженера, ведущих лабораторную работу;
- провести измерения, указанные в задании к работе.

Оформление и сдача лабораторной работы:

- используя полученные результаты построить указанные в задании зависимости и рассчитать указанные величины, определить ошибки измерения;
- написать выводы относительно полученных результатов (сравнить с теоретическими предсказаниями).

Лабораторная работа 1

НАПЫЛЕНИЕ ГРАФИТОВЫХ ПЛЕНОК С НАНОТРУБКАМИ С ПОМОЩЬЮ МАГНЕТРОНА

***Цель:** изучение способа магнетронного осаждения графитовых пленок с нанотрубками и приобретение практических навыков работы с высоковакуумным напылительным оборудованием.*

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время интенсивно исследуются различные модификации углерода, в том числе и графитовые пленки, содержащие нанотрубки, фуллерены и другие углеродные наноструктуры. Нанотрубки, открытые в 1991 году, уже используются в некоторых научно-технических приложениях: в электронике в качестве нанодиодов; как усовершенствованные оконечности зондов для сканирующей зондовой микроскопии (СТМ); в виде минимизированных источников света в экранах дисплеев; в фильтрах для очистки воды и т.д. Одним из перспективных способов приготовления графитовых пленок с нанотрубками, используемых в данной лабораторной работе, является метод их осаждения с помощью магнетрона на постоянном токе.

Графитовые пленки с нанотрубками

Углерод может образовывать несколько аллотропных модификаций: алмаз, графит, карбин, лонсдейлит, фуллерит, нанотрубки. Графит состоит из слабо связанных друг с другом слоев, расположенных на расстоянии 0,335 нм. Каждый слой содержит атомы углерода, выстроенные в правильные шестиугольники (гексагоны) со стороной 0,142 нм и с сильной связью между ближайшими атомами внутри каждого слоя.

Нанотрубка – наноструктура, состоящая из одного или нескольких свернутых в трубку графитовых слоев диаметром 0,4–100 нм и длиной до нескольких мкм. Многослойные нанотрубки состо-

ят из нескольких концентрических слоев либо вложенных друг в друга, либо навитых как пергамент на одну общую ось. Концы нанотрубок бывают конусовидные, иногда в виде усеченного конуса. Очень часто встречаются нанотрубки с круглыми шапочками – половинками фуллеренов или открытые нанотрубки.

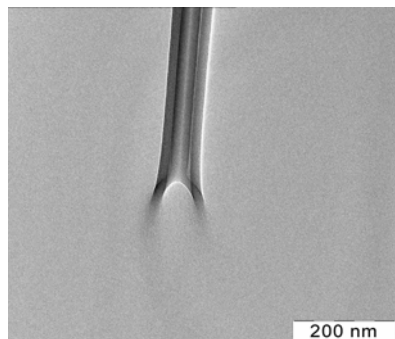


Рис. 1.1

На рис. 1.1 приведена микрофотография части многослойной открытой нанотрубки, сделанная с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

В общем объеме графитовой пленки объем, занимаемый нанотрубками, может меняться от долей процента до 80–90% в зависимости от метода приготовления пленок.

Способы получения нанотрубок

В настоящее время существует много способов получения наноматериалов из углерода. Самым распространенным является способ дугового испарения графита в атмосфере газа (обычно гелия). На качество нанотрубок, получаемых этим способом, влияют различные факторы. В частности, экспериментально показано, что в зависимости от давления гелия в испарительной камере получают углеродные нанотрубки разного качества. По мере увеличения давления гелия выход нанотрубок увеличивается, качество становится лучше. Оптимальным является давление газа в камере ~ 500 Тор. Другими факторами, влияющими на качество нанотрубок, являются величина тока дуги и температура электродов. Регулируя эти параметры, можно получать нанотрубки хорошего качества. Основным недостатком этого способа получения является низкая производительность.

Синтез нанотрубок с помощью лазерного испарения графитовой мишени позволяет получать однослойные углеродные нанотрубки хорошего качества. Экспериментально показано, что при

использовании этого метода получают однослойные нанотрубки с близкими диаметрами. Наилучший выход нанотрубок удается получить при использовании мишени из каталитической смеси углерода с металлами из группы железа. Эти нанотрубки похожи на нанотрубки, полученные дугowym методом. Отличием является то, что как показала просвечивающая электронная микроскопия, в них имеется некоторое количество "жгутов" из нанотрубок.

Еще один метод получения нанотрубок основан на принципе плазмохимического осаждения их из газовой фазы. Поступающий в реактор углеродсодержащий газ (метан, моноксид углерода, ацетилен и т.п.) под действием плазмы или резистивно-нагреваемой катушки расщепляется на реакционно-активный атомарный углерод. Распыление углерода над подложкой, покрытой катализаторами из переходных металлов первого периода Fe, Co, Ni, ..., приводит к формированию на катализаторах ориентированных нанотрубок. В этом случае можно обеспечить контролируемый рост нанотрубок. Данное свойство используется в технологии создания зондов для сканирующей зондовой микроскопии. Задавая положение катализатора на конце кремниевой иглы кантилевера выращивается нанотрубка, которая значительно улучшает воспроизводимость характеристик и разрешающую способность сканирующего зондового микроскопа. Синтез нанотрубок проводят при температурах от 600 до 1200 °C.

В данной лабораторной работе для получения графитовых пленок с нанотрубками используется метод осаждения с помощью магнетрона на постоянном токе.

Свойства и применение нанотрубок

Углеродные нанотрубки обладают как свойствами молекул, так и свойствами твердого тела. Такое сочетание позволяет рассматривать их как промежуточное состояние вещества. Электрические свойства однослойных трубок, как было замечено выше, в значительной степени определяются их хиральностью. Расчеты показывают, что трубки с (n,n) всегда металлические и остаются металлическими вне зависимости от искривления поверхности, что обу-

словлено их симметрией. Нанотрубки с разностью $n - m = 3j$, где j – отличное от нуля целое число, являются полупроводниками с малой шириной запрещенной зоны, а нанотрубки с другими вариантами индексов хиральности (подробно рассмотренные в лабораторной работе 6) являются полупроводниками с большой шириной запрещенной зоны. В связи с этим наиболее привлекательными представляются направления использования нанотрубок, связанные с разработками в различных областях электроники. Например, внедрение в идеальную структуру однослойной нанотрубки в качестве дефекта пары пятиугольник–семиугольник изменяет ее хиральность (данный параметр подробно рассмотрен в Лабораторной работе 6) и, как следствие, ее электронные свойства. Из расчетов следует, что трубка с хиральностью (8,0) представляет собой полупроводник с шириной запрещенной зоны 1,2 эВ, в то время как трубка с хиральностью (7,1) является полуметаллом. Таким образом, эта изогнутая нанотрубка должна представлять собой молекулярный переход металл-полупроводник и может быть использована для создания выпрямляющего диода – одного из основных элементов электронных схем.

Нанотрубки обладают высокими эмиссионными характеристиками. Результаты изучения эмиссионных свойств материала, оказались весьма интересными для практического использования. Плотность тока автоэлектронной эмиссии при напряжении около 500 В достигает при комнатной температуре значения порядка 0,1 А·см². Такая эмиссионная способность открывает возможность создания на основе нанотрубок дисплеев и устройств индикации нового поколения.

Нанотрубки с открытым концом способны втягивать в себя жидкие вещества, даже расплавленные металлы. Такие свойства нанотрубок открывают перспективу создания проводящих нанонитей диаметром около нанометра. В настоящее время ведутся работы по разработке технологии получения углеродных нанотрубок, заполненных проводящим материалом или сверхпроводником.

В процессе роста в объемах, составленных из нанотрубок, образуется большое количество полостей и пустот нанометрового размера. В результате удельная поверхность материала нанотрубок

достигает значений около $600 \text{ м}^2/\text{г}$. Столь высокая удельная поверхность делает привлекательным для использования их в фильтрах и других аппаратах химических технологий.

Получение графитовых пленок с нанотрубками с помощью магнетрона на постоянном токе

Общая схема реализации данного метода приведена на рис 1.2. Внутри вакуумной камеры располагается мишень 3 из материала, атомы которого должны образовывать пленку. В камеру напускается рабочий газ (обычно аргон Ar) до давления $\sim 1 \text{ Па}$. После подачи на мишень отрицательного напряжения $U = -100 \div 500 \text{ В}$ над ней зажигается газовый разряд. Ток разряда $40 \div 100 \text{ мА}$. Положительные ионы из газового разряда бомбардируют мишень и распыляют (выбивают) атомы с ее поверхности. Этот процесс характеризуется коэффициентом распыления $Y = N_p/N_0$, где N_p – число распыленных атомов мишени, N_0 – число положительных ионов из газового разряда, попавших на мишень в процессе горения разряда. Величина Y сложным образом зависит от атомного номера иона и атома мишени, соотношения их масс, энергии иона и угла его падения на мишень.

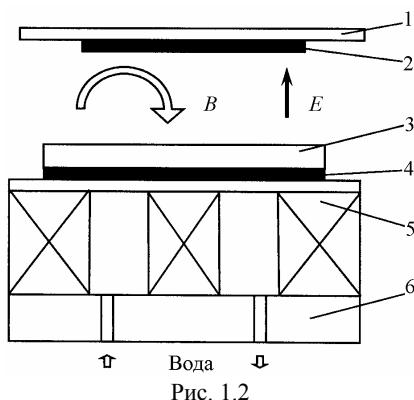


Рис. 1.2

Распыленные атомы мишени осаждаются на подложку 2, закрепленную в нагревателе 1. Количество осажденных атомов $N \sim YN_0$ и, следовательно, толщина напыленной пленки зависит как от коэффициента распыления Y , так и от количества положительных ионов N_0 , попавших на мишень. Очевидно, что для оптимизации процесса распыления при заданном значении коэффициента распыления Y необходимо увеличивать N_0 . Это можно сделать, увеличивая либо время распыления t , либо плотность ионного тока газового разряда j , бомбардирующего мишень, так как $N_0 = jtS/e$, где S –

площадь поверхности мишени, e – величина элементарного заряда. Естественно, предпочтительнее увеличивать j . Для этого необходимо увеличить степень ионизации плазмы в газовом разряде. Достигается это с помощью наложения внешнего магнитного поля B , силовые линии которого изображены на рис. 1.2. При одновременном наложении электрического и магнитного поля электроны газового разряда начинают двигаться по траекториям, близким к спирали. За счет этого время движения электрона в плазме разряда увеличивается, соответственно, возрастает число случаев ионизации атомов и, следовательно, степень ионизации плазмы в газовом разряде.

Кроме того, специальный подбор пространственного распределения магнитного поля позволяет локализовать высокоионизованную часть разряда именно вблизи катода – мишени. Обычно магнитная система 5 состоит из кольцевого магнита и центрального магнита, соединенных магнитопроводом 6 из магнитомягкого материала. Основные магниты обычно изготавливаются из ферритов, редкоземельных магнитов (SmCo_5) или сплава Al-Ni-Co. Индукция магнитного поля над мишенью 0,04–0,06 Тл.

Для того чтобы предотвратить разогрев мишени и стенок вакуумной камеры, держатель мишени 4 обычно охлаждают водой, как показано на рис. 1.2, или, если это возможно, мишень еще дополнительно припаивают к держателю мишени.

Устройство, в котором реализуется вышеописанная схема, называется **магнетроном**, а метод получения пленок с его помощью – **методом магнетронного напыления**. Иногда на мишень подается высокочастотное (ВЧ) напряжение, тогда такое устройство называется ВЧ-магнетроном.

Преимущества магнетронного метода напыления заключаются в высокой скорости осаждения пленок, малой их дефектностью и оптимальной плотностью, близкой к плотности материала мишени. Достигается это за счет термализации распыленных атомов в среде рабочего газа на их пути до подложки.

При распылении мишени с одинаковой плотностью ионного тока по всей ее поверхности в виде диска радиуса R скорость осаждения в точке, находящейся на расстоянии r от проекции центра

мишени на плоскость осаждения, определяется следующим выражением:

$$v(r) = (v_p/2) \{ 1 + (R^2 - r^2 - D^2) / [R^2 + D^2 - r^2] + (2rD)^2 \}^{1/2},$$

где v_p – скорость распыления материала мишени, которая пропорциональна Y_j , D – расстояние от мишени до подложки. Подбором этих параметров процесса напыления можно подобрать условия, при которых будет получена пленка, однородная по толщине.

Исследования углеродных пленок, полученных с помощью магнетрона на постоянном токе, на просвечивающем электронном микроскопе показали, что содержание в них нанотрубок диаметром от 4 до 16 нм и длиной свыше 200 нм достигает 40 %.

Установки магнетронного напыления состоят из:

- высоковакуумной системы;
- магнетронного узла с блоком питания;
- держателя подложек;
- контрольно-измерительной и управляющей аппаратуры.

Держатель подложек обычно совмещается с ленточным нагревателем на постоянном токе. Температура нагревателя контролируется термопарой или оптическим или инфракрасным пирометром. Между подложками и мишенью располагается подвижная заслонка для того, чтобы на нее производить предварительное напыление с целью стабилизации процесса напыления и уменьшения загрязнений.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

На рис. 1.3 изображена схема экспериментальной установки, состоящая из вакуумной камеры 1, магнетронного узла (магнетрон на постоянном токе) с мишенью 2, держателя нагревателя 3, нагревателя ленточного 4 с подложками из фторопласта, подложки для осаждения пленки 5 и натекателя камеры 8. Питание нагревателя (держателя подложек) осуществляется от блока питания 6, а магнетрона от блока питания 7.

В вакуумный блок установки входят форвакуумный насос 9, натекатель 10, байпасный клапан 11, форвакуумный клапан 12, диффузионный паромасляный насос с азотной ловушкой 13 и вы-

соковакуумный затвор 14. Для охлаждения мишени через вакуумноуплотненные трубки 15 подается вода.

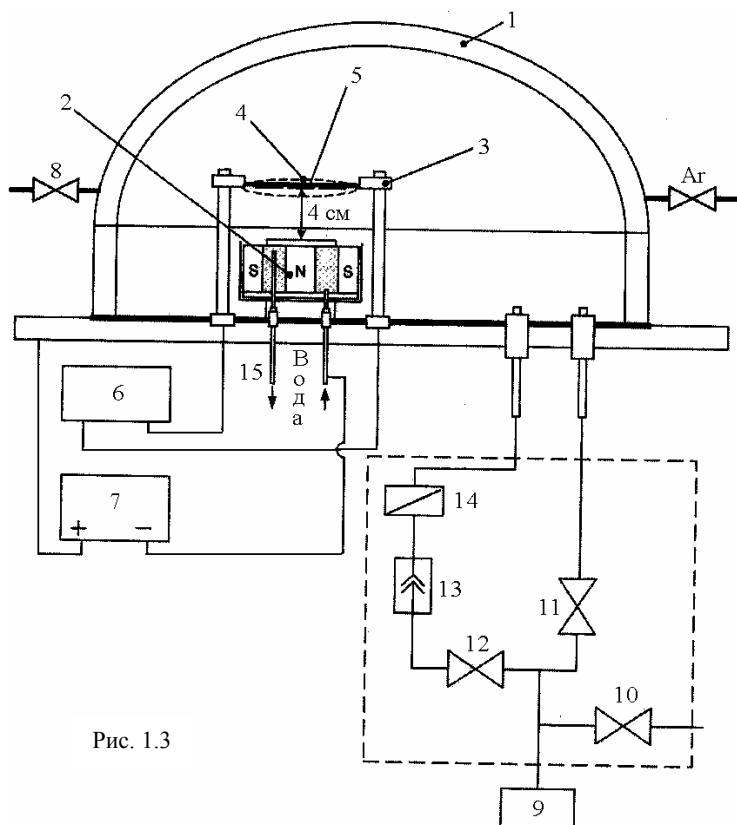


Рис. 1.3

В лабораторной работе используется составная мишень из реакторного графита (чистотой 99,9%) и металлических катализаторов Y и Ni. Площади поверхностей составной мишени соотносятся как $C:Y:Ni = 94:5:1$. Катализаторы необходимы для обеспечения выращивания нанотрубок.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. На каких физических принципах основан метод магнетронного напыления пленок?

2. Как меняется напряжение разряда в зависимости от тока питания мишени?
3. Какие параметры определяют условия осаждения пленок?
4. Почему осаждение пленки происходит в атмосфере рабочего газа?

ЗАДАНИЕ

1. Провести напыление углеродных пленок с помощью магнетрона.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

Напылительная установка представляет собой сложное и дорогостоящее экспериментальное оборудование, поэтому при проведении процесса напыления необходимо строго придерживаться нижеизложенного порядка выполнения лабораторной работы.

1. Поместить подложки в нагреватель.
2. Опустить колпак камеры с помощью системы поднятия и опускания колпака вакуумной камеры.
3. Включить форвакуумный насос.
4. Открыть байпасный клапан.
5. Откачать вакуумную камеру с помощью форвакуумного насоса до давления 2 Па (соответствует 20 делений шкалы вакуумметра).
6. Открыть форвакуумный клапан.
7. Включить диффузионный паромасляный насос.
8. Залить ловушку диффузионного паромасляного насоса жидким азотом. Затем подливать в ловушку жидкий азот каждые 20 мин.
9. Через 50 мин включить магниторазрядный вакуумметр ВМБ-8.
10. Закрыть байпасный клапан.
11. Открыть высоковакуумный затвор диффузионного паромасляного насоса.
12. Откачать камеру паромасляным насосом до $5 \cdot 10^{-3} - 10^{-4}$ Па (50–70 делений на шкале ВМБ-8).

13. Напустить аргон с помощью системы напуска рабочего газа до давления 0,5 Па (~ 50 делений показаний ВМБ-8).

14. Включить блок питания магнетрона и подать ток 0,5 А на магнетрон при этом над мишенью должен загореться газовый ряд, видимый через стеклянный колпак вакуумной камеры.

15. Закрывать высоковакуумный затвор диффузионного паромасляного насоса.

16. Выключить диффузионный паромасляный насос и поставить его на охлаждение. Провести напыление углеродных пленок.

17. Выключить блок питания магнетрона. Через 20 мин напустить воздух в вакуумную камеру с помощью системы напуска и поднять колпак.

18. Вынуть нагреватель с подложками достать образцы с приготовленными пленками.

19. Опустить колпак камеры с помощью системы поднятия и опускания колпака вакуумной камеры.

20. Выключить форвакуумный насос.

21. Выключить установку.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Технология тонких пленок: Справочник. – М.: Сов. радио, 1977.
2. Вакуумная техника: Справочник. – М.: Машиностроение, 1985.

Лабораторная работа 2

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГРАФИТОВЫХ ПЛЕНОК С НАНОТРУБКАМИ

Цель: изучение особенностей вольт-амперной характеристики графитовой бумаги при формировании в ней нанотрубок.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из возможных способов получения нанотрубок является их выращивание в специально подготовленной графитовой бумаге в процессе ее токового отжига в вакууме или в атмосфере инертного газа. Контроль за ростом нанотрубок в этом способе наиболее просто можно осуществить с помощью измерения вольт-амперной характеристики (ВАХ) образца в процессе отжига. Форма ВАХ графитовой бумаги без нанотрубок соответствует закону Ома. Так как часть нанотрубок имеет полупроводниковый характер проводимости, то в процессе их роста форма ВАХ образца должна отклоняться от закона Ома. В данной лабораторной работе подобная методика используется для контроля роста нанотрубок при токовом отжиге графитовой бумаги.

Выращивание нанотрубок в графитовой бумаге

Графит является одной из аллотропных модификаций углерода. Графит – серо-черный, мягкий, жирный на ощупь, слоистый материал. Каждый слой графита состоит из атомов углерода, соединенных в гексагональную решетку (рис. 2.1) с параметром решетки $a = 0,2456$ нм; расстояние между слоями $0,3348$ нм. Графит имеет металлическую проводимость и хорошо проводит электрический ток.

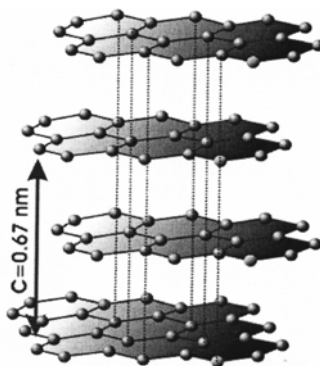


Рис. 2.1

Графитовая бумага или терморасширенный графит вырабатывается промышленным способом и представляет собой спрессованные графитовые слои. При этом получается достаточно пористый материал. Графитовую бумагу изготавливают в виде лент или пластин толщиной 0,2–2 мм. Из пластин этой бумаги вырезают образцы необходимого размера.

Для получения нанотрубок графитовая бумага предварительно наполняется катализаторами (Ni-Co или Fe). Введение катализаторов осуществляется следующим образом. Сначала готовится однородный раствор тетраэтилортосиликата, этанола, водного раствора нитрата никеля и водного раствора нитрата кобальта. Если в качестве катализатора выступает Fe, то берется водный раствор нитрата железа. Затем к раствору добавляется плавиковая кислота – это способствует образованию силикагеля. Графитовую бумагу опускают в приготовленный раствор и, так как она представляет собой пористый материал, происходит ее пропитка раствором катализатора. Затем образец вытирают и сушат при комнатной температуре.

Подготовленный таким образом образец графитовой бумаги помещается в вакуумную установку и соединяется с двумя электродами, по которым через образец пропускается электрический ток. Первоначально графитовая бумага нагревается до 400 °С в атмосфере инертного газа, чтобы расщепить нитраты и получить окисленные металлы. Процесс восстановления металлов и получение из них наночастиц происходит в вакууме при 500 °С. Затем, повышая ток через образец, температура доводится до 700 °С. Именно такая температура является оптимальной для процесса образования многостенных углеродных нанотрубок. Образец выдерживают при этой температуре в течение 2–3 мин, а затем плавно охлаждают.

Полученные подобным методом образцы исследовались на просвечивающем электронном микроскопе. На микрофотографиях, полученных в режиме высокого разрешения, наблюдались глобулы из нанотрубок и отдельные нанотрубки. Диаметр нанотрубок в глобулах составлял 50–100 нм. Размеры отдельных нанотрубок: диаметр 20–40 нм, длина 0,5–1 мкм.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

На рис. 2.2 представлена схема установки для выращивания нанотрубок в графитовой бумаге при помощи токового отжига: 1 – вакуумная камера; 2 – образец; 3 – зажимы образца; 4 – блок питания; 5 – насос форвакуумный; 6 – байпасный клапан; 7 – клапан откачки диффузионного насоса; 8 – натекаТЕЛЬ; 9 – натекаТЕЛЬ камеры; 10 – высоковакуумный затвор; 11 – паромасляный насос с азотной ловушкой.

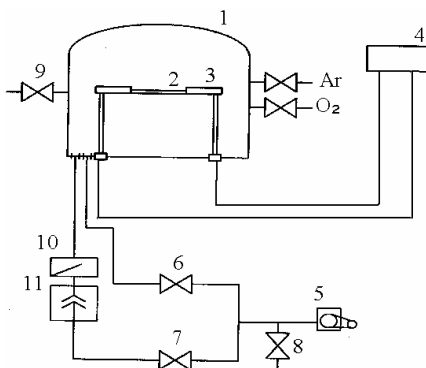


Рис. 2.2

Образец 2 закрепляется в зажимах 3 в вакуумной камере 1. С блока питания нагревателя 4 через вакуумноплотные токовводы на зажимы подается ток. Регулирование тока в цепи проводится с помощью тумблеров блока питания, контроль осуществляется с помощью амперметра. Установку предварительно откачивают до 10^{-5} Тор, затем напускают чистый аргон до давления.

Графитовая бумага с введенными в нее по вышеописанной схеме катализаторами первоначально нагревается до $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ в аргоне, чтобы расщепить нитраты и получить окисленные металлы. При этой температуре образец выдерживается 5–10 минут. Восстановительный процесс получения наночастиц металла выполняется при температуре $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 2–3 минут. Затем повышают ток через образец до достижения им температуры $\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$. При этой температуре происходит быстрый рост углеродных нанотрубок в графитовой бумаге, который, как показывают эксперименты, продолжается примерно минуту, а затем прекращается. После этого образец плавно охлаждают.

Температура образца в диапазоне $650\text{--}750\text{ }^{\circ}\text{C}$ измеряется пирометром, при более низких температурах – с помощью Х-А термопары. Понижение ($650\text{ }^{\circ}\text{C}$) или повышение ($750\text{ }^{\circ}\text{C}$) рабочей температуры приводит к уменьшению количества нанотрубок в образцах.

Измерение ВАХ графитовой бумаги в процессе токового отжига

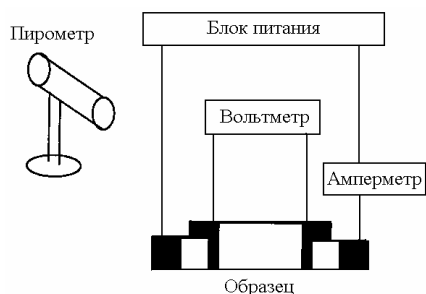


Рис. 2.3

Измерение ВАХ проводится в ходе описанного выше токового отжига графитовой бумаги с помощью электрической схемы, приведенной на рис. 2.3.

Процесс измерения ВАХ необходимо провести при повышении температуры образца от 500 до 700 °С с шагом 10 °С. При температурах 650–700 °С

измерения выполнить с помощью пирометра. При каждом шаге по температуре пирометр настроить на разные области поверхности образца с тем, чтобы оценить однородности температуры по поверхности образца.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое графитовая бумага?
2. При каких условиях отжига графитовой бумаги в ней возникают нанотрубки?
3. Как измеряется температура образца в ходе отжига?
4. Как определяется начало процесса роста нанотрубок в ходе отжига?

ЗАДАНИЯ

1. Измерить ВАХ образца в диапазоне температур 400–700 °С.
2. По изменению формы ВАХ определить начала процесса зарождения нанотрубок.
3. Оценить степень однородности температуры по поверхности образца.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Технология тонких пленок: Справочник. / Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. – М.: Сов. радио, 1977.

Лабораторная работа 3

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОСТРУКТУР С ПОМОЩЬЮ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ

Цель: изучение фотолюминесценции полупроводников под действием лазерного излучения, определение величины энергетической щели полупроводника, сравнение величины щели в объемном полупроводнике и наноструктуре.

ВВЕДЕНИЕ

Для изучения наноструктур в настоящее время используются различные методы. Исследование фотолюминесценции является удобным и информативным методом изучения электронных состояний в полупроводниковых структурах. Развитие технологий выращивания полупроводниковых наноструктур, таких, как молекулярно-лучевая эпитаксия и парофазное химическое осаждение из металлоорганических соединений, позволило создавать системы с новыми свойствами на основе традиционных для полупроводниковой электроники материалов, например Si, Ge, GaAs.

Электронные свойства новых систем определяются квантово-размерными эффектами и могут варьироваться в широких пределах за счет изменения толщин квантовых ям. Поэтому особую актуальность приобретают методы оптической спектроскопии, в частности фотолюминесценции, позволяющей контролировать толщины квантовых ям с точностью до монослоя (2,83 Å в случае структур GaAs/AlGaAs), состав барьеров (для сложных полупроводников), а следовательно, и качество выращенных структур.

Особенности фотолюминесценции в объемных полупроводниковых и квантово-размерных структурах

Люминесценция возникает под действием внешних факторов (высокоэнергетичные частицы, химические реакции и т.д.). Люми-

несценция, являющаяся результатом воздействия внешнего электромагнитного излучения (видимого света, инфракрасного и ультрафиолетового излучения, рентгеновского и гамма-излучения), называется *фотолюминесценцией*.

В полупроводниках поглощение фотона внешнего излучения с энергией больше ширины запрещенной зоны приводит к переходу электрона из валентных зон в зоны проводимости. При этом образуется электронно-дырочная пара. Начальное и конечное состояния зависят от энергии возбуждения E_v . В процессе фотолюминесценции могут участвовать различные валентные зоны и зоны проводимости. Электроны могут быть возбуждены из отщепленной спин-орбитальным взаимодействием валентной зоны, зон легких и тяжелых дырок. Большинство переходов начинаются в зоне тяжелых дырок из-за высокой плотности состояний в ней. Возбужденные электроны могут достигать всех долин зоны проводимости. Обычно, энергия возбуждения E_v превышает ширину запрещенной зоны исследуемого материала E_z , поэтому фотовозбужденные электронно-дырочные пары имеют избыточную кинетическую энергию, существенно превышающую среднюю тепловую энергию кристаллической решетки. Большая часть избыточной кинетической энергии передается электронам вследствие малости плотности состояний в зоне проводимости. Фотовозбужденные носители заряда стремятся достичь термического равновесия с решеткой (термализация) и релаксируют (т.е. теряют избыточную кинетическую энергию) к краям зон.

В процессе термализации носители движутся в кристалле. Охлаждение горячих носителей в процессе релаксации может происходить с помощью различных механизмов: испускания оптических и акустических фононов или междолинного рассеяния с конечными состояниями в зоне проводимости или каскадного захвата в примесные состояния посредством эмиссии фонона. В случае GaAs или AlGaAs электрон при испускании одного акустического фонона теряет до 3 мэВ, а испускание одного оптического фонона понижает энергию электрона на 35–40 мэВ. Доминирующие механизмы рассеяния зависят от концентрации электронов и температуры. При низких концентрациях электронов релаксация идет через

каскадную эмиссию оптических фононов, при умеренной концентрации важную роль в рассеянии играют комбинированные моды оптических фононов и плазмонов, а при высоких концентрациях электрон-фононное взаимодействие экранируется и в эмиссии доминирует плазмонный механизм. Одночастичные возбуждения, при которых электрон рассеивается на другой частице, также дают вклад в механизмы рассеяния. Вследствие различия масс наиболее вероятным является рассеяние электрона не на дырке, а на другом электроном. Что касается температурной зависимости, то при температурах ниже 20–30 К электроны не имеют достаточной энергии, чтобы испускать оптические фононы, поэтому происходит медленная релаксация через эмиссию акустических фононов. При температурах выше 30 К доминирует эмиссия оптических фононов и термализация носителей происходит гораздо быстрее.

После термализации происходит переход электрона из возбужденного состояния в зоне проводимости в свободное состояние в валентной зоне или на примесном уровне. При этом высвечивается фотон, который и регистрируется в спектре фотолюминесценции, а электронно-дырочная пара рекомбинирует (дырка исчезает, а электрон локализуется). Если рекомбинация происходит без изменения импульса фотона, то такой переход называется прямым. Когда электрон переходит из наиболее низкого состояния в зоне проводимости в верхнее состояние валентной зоны, то энергия испущенного фотона равна ширине запрещенной зоны полупроводника. При температуре, отличной от абсолютного нуля, электроны будут иметь некоторое распределение по энергиям в валентной зоне, что будет приводить к уширению пика в спектре фотолюминесценции. Во многих полупроводниках, например в германии и кремнии, прямые переходы практически невозможны. В этом случае излучательный переход происходит с поглощением или рождением фонона. Энергия регистрируемого фотона при этом может быть как больше (при поглощении фонона), так и меньше (при рождении фонона) ширины запрещенной зоны.

Критическим параметром, определяющим эффективность фотолюминесценции, является полное время жизни возбужденного неравновесного электрона, которое зависит от времени процессов

без излучения и времени излучения. В случае слабой инжекции (когда концентрация возбужденных пар меньше уровня легирования) полное время определяется рекомбинацией неосновных носителей заряда, в случае же сильной инжекции отражает динамику как неосновных, так и основных носителей заряда. Следует отметить, что обсуждаемые параметры являются временами жизни свободных носителей заряда, т.е. образование экситонов и связывание носителей с примесями не учитывается. Релаксацией фотовозбужденных носителей, кроме спонтанной излучательной рекомбинации, управляют и другие механизмы, такие, как оже-рекомбинация, захват и рекомбинация на примесях и дефектах, поверхностная рекомбинация и диффузия носителей из области наблюдения. Они также вносят вклад в полное время жизни.

Интенсивность фотолюминесценции в узкой спектральной области непосредственно связана со скоростью спонтанной эмиссии. В общем случае интенсивность оптического перехода есть вероятность перехода из заполненного в свободное состояние в единицу времени, умноженная на вероятность того, что начальное состояние заполнено, а конечное состояние – свободно. Рассчитанная в рамках нестационарной теории возмущений для взаимодействия между полем излучения и системой атомов, интенсивность выражается хорошо известным золотым правилом Ферми, в выражение для которого входит функция заселенности для электронов. В условиях термического равновесия функция заселенности для электронных состояний – просто функция Ферми с энергией Ферми, зависящей от свойств системы и температуры. В неравновесной ситуации, как в измерениях фотолюминесценции, статистика электронных состояний более сложная, но может быть упрощена в предположении, что термализация имеет место до рекомбинации носителей. В этом случае электроны находятся в равновесии друг с другом так же, как и дырки. Поэтому функция заселенности по-прежнему есть функция Ферми, но для описания заселенностей электронов и дырок должны быть введены два различных квазиуровня Ферми, энергии которых зависят от условий возбуждения. В случае прямых переходов достаточно просто может быть получено спектральное распределение испущенного излучения. Для соеди-

нений A_3B_5 , к которым относится наиболее широко употребляемый для приготовления наноструктур GaAs/AlGaAs, положение пика фотолюминесценции (в единицах энергии) E_Φ и его полуширина ΔE_Φ определяются соотношениями:

$$E_\Phi = E_3 + kT/2, \quad \Delta E_\Phi = 1,8 kT. \quad (3.1)$$

Приведенные соотношения были получены при рассмотрении только одноэлектронных состояний. Кулоновское взаимодействие электронов и дырок приводит к образованию экситонов. *Экситоном* называется квазичастица, образованная свободным электроном и дыркой. Экситон, который может перемещаться по кристаллу, называется свободным экситоном. Дискретные экситонные состояния характеризуются энергией связи

$$E_3 = \mu e^4 / 2n^2 h^2 \epsilon^2 = R_3 / n^2, \quad (3.2)$$

где R_3 – постоянная Ридберга для экситона; n – квантовое число для экситона; ϵ – статическая диэлектрическая проницаемость; $\mu = m_e m_h / (m_e + m_h)$ – приведенная масса экситона; m_e – эффективная масса электрона; m_h – эффективная масса дырки.

В объемных полупроводниках вклад экситона при $n = 1$ в спектре фотолюминесценции доминирует при низких температурах (~ 100 К и ниже), при комнатной температуре основной вклад в спектр обусловлен континуумом состояний экситонов для различных квантовых чисел. Пики в спектре фотолюминесценции, обусловленные переходами из экситонных состояний, соответствуют меньшей энергии, чем величина запрещенной зоны на энергию связи экситона:

$$E_\Phi = E_3 - E_3 = E_3 - R_3 / n^2. \quad (3.3)$$

Энергия связи экситона в основном состоянии ($n = 1$) в случае объемного GaAs составляет $E_{30} = 4,1$ мэВ, а для твердого раствора $Al_xGa_{1-x}As$ при x меньше 0,4 энергия связи свободного экситона для прямого перехода определяется соотношением:

$$E_3 = E_{30} + 5,5x + 4,4x^2 = 4,1 + 5,5x + 4,4x^2 \text{ [мэВ]}. \quad (3.4)$$

Энергия связи свободного экситона возрастает с ростом содержания алюминия из-за увеличения эффективных масс электрона и дырки и уменьшения диэлектрической проницаемости (см. (3.2)).

В квантово-размерных структурах пространственное ограничение носителей в плоскости квантовой ямы приводит к усилению кулоновского взаимодействия электронов и дырок, в результате чего энергии связи экситонов E_3 в квантовой яме оказываются выше соответствующих характеристик для объемного материала. Действительно, в идеальном двумерном случае собственные энергии экситона описываются соотношением:

$$E_2 = E_3 / (n - 1/2)^2, \quad (3.5)$$

где E_2 – энергия связи экситона в квантовой яме; E_3 – энергия связи свободного экситона в объемном полупроводнике. В пределе для идеальной системы следует: $E_2 = 4E_3 = 16,4$ мэВ в случае GaAs квантовой ямы. В реальных квантово-размерных структурах энергия связи экситона зависит от ширины квантовой ямы и достигает максимума ($E_2 = 13$ мэВ для GaAs) при ширине квантовой ямы ~ 50 Å. Большие энергии связи свободных экситонов в квантовых ямах приводят к тому, что экситонный характер спектров фотолюминесценции сохраняется вплоть до комнатных температур.

Фотолюминесценция является бесконтактной и неразрушающей спектральной методикой анализа как собственных, так и не-собственных (примесных) свойств полупроводников; при фотолюминесценции исследуется излучение, испущенное кристаллом после оптического возбуждения. Из анализа полученных спектров в зависимости от различных параметров (температуры, энергии возбуждающего излучения, интенсивности возбуждения, внешних полей и т.д.) может быть получена информация о качестве материала и об изменении его свойств при различных режимах выращивания и обработки.

Рассмотрим воздействие температуры на спектры фотолюминесценции в полупроводниках. На рис. 3.1,*а* приведены спектры люминесценции кремния при температурах 44 и 215 К, а на рис. 3.2 – спектры германия при 4,2 и 300 К. Видно, что при комнатной температуре и даже при температуре 215 К спектры имеют вид медленно меняющейся кривой с небольшими особенностями и со слабо выраженным максимумом во всем измеряемом интервале энергий (длин волн), тогда как при низких температурах спектры имеют ярко выраженные максимумы, для каждого из которых лег-

ко определить его положение. Такое поведение связано как с различием преобладающих механизмов переходов в электронной системе при высоких и низких температурах (как это рассмотрено выше), так и с зависимостью параметров спектра (положение линии и ее ширина) от температуры. Тем не менее, очевидно, что для получения количественных результатов необходимы низкотемпературные измерения спектров фотолюминесценции.

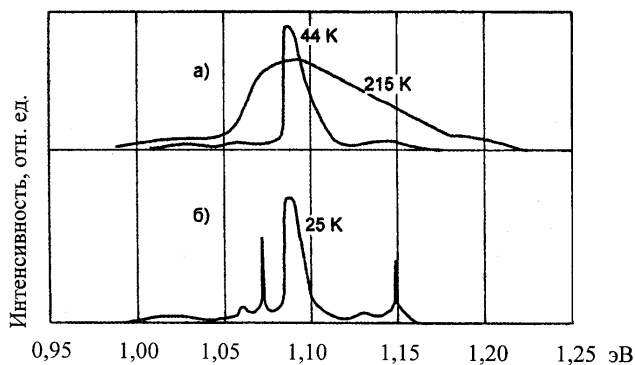


Рис. 3.1

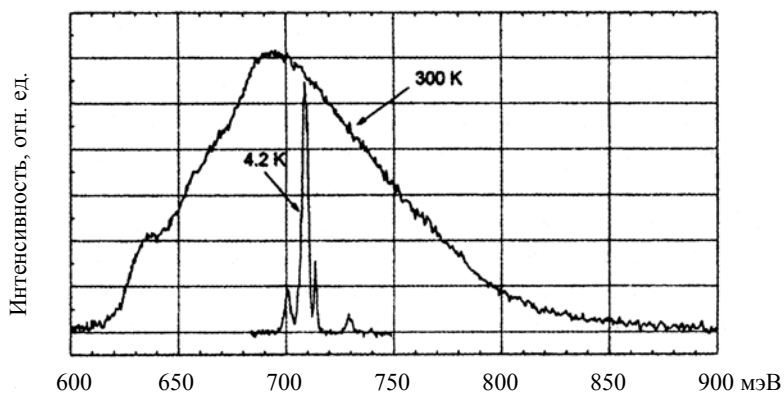


Рис. 3.2

Так же сильно воздействуют на спектры люминесценции примеси. На рис. 3.1,б представлен спектр кремния с примесью мышьяка концентрацией 10^{16} см^{-3} при температуре 25 К. Видно, что по срав-

нению с чистым кремнием (см. рис. 3.1,*а*) появились два очень узких пика. Эти пики возникают при аннигиляции экситонов, связанных с примесными центрами. Связанный на примеси экситон не имеет поступательной скорости как свободный, поэтому отсутствует вызванное этим уширение линии, и наблюдаемые линии излучения оказываются очень узкими. Ширина линии основного пика соответствует тепловому распределению скоростей свободных экситонов.

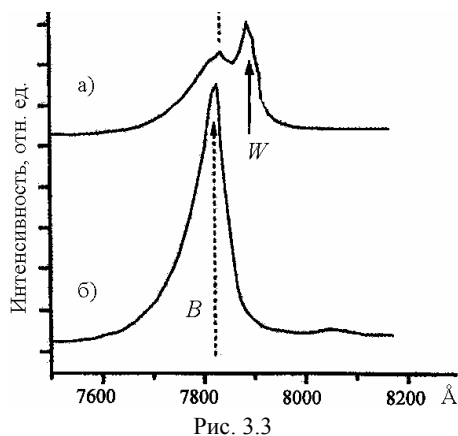


Рис. 3.3

Очевидно, что наличие в полупроводнике низкоразмерных структур (квантовых ям, квантовых точек и т.д.) должно сильно влиять на спектр фотолюминесценции. На рис. 3.3 показаны спектры, измеренные при азотной температуре, для наноструктуры на основе $\text{Al}_{0,06}\text{Ga}_{0,94}\text{As}/\text{GaAs}$ и объемного полупроводника GaAs. Из рис. 3.3,*а* видно, что в спектре фотолюминесценции

для наноструктуры появился пик (обозначен буквой *W*), соответствующий свободному экситону в квантовой яме шириной 100 Å. Пик, совпадающий по положению с пиком на рис. 3.3,*б* (указан стрелкой с буквой *B*), отвечает свободному экситону в барьере наноструктуры.

Измерение спектров фотолюминесценции наноструктуры на основе $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

В данной лабораторной работе используется стандартный метод исследования фотолюминесценции под действием лазерного излучения. Для получения спектров с узкими линиями, соответствующими экситонному характеру переходов, образец помещается в гелиевый оптический криостат. Люминесценция возбуждается твердотельным Nd:YAG импульсным лазером с длиной волны 532 нм и регистрируется малогабаритным спектрометром с линейным полу-

проводниковым детектором в интервале длин волн 190–1100 нм. Информация со спектрофотометра передается в компьютер. Измеренный спектр выводится на экран монитора.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

На рис. 3.4 представлена функциональная схема установки, используемая в данной лабораторной работе для изучения спектров фотолюминесценции в полупроводниковых наноструктурах.

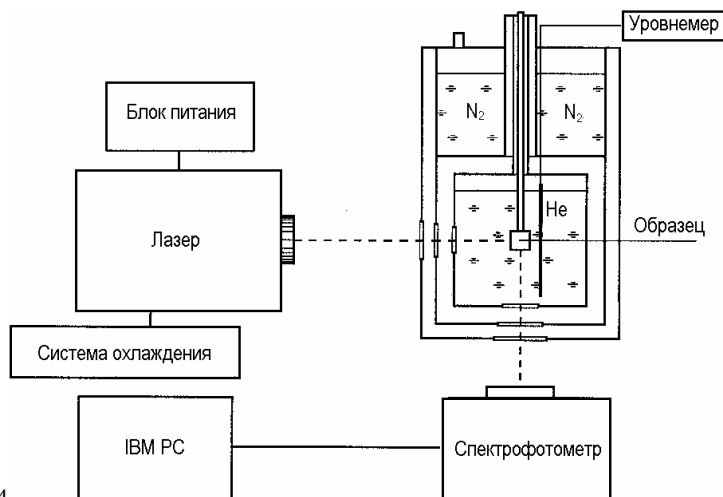


Рис. 3.4

Свет от лазера попадает на образец через вертикальное окно на боковой поверхности криостата. Образец находится в жидком гелии при температуре 4,2 К. Фотоны, возникающие в результате люминесценции в образце, выходят через нижнее окно и регистрируются спектрометром. Все элементы установки предварительно отъюстированы и жестко закреплены. Спектрофотометр через USB-порт соединен с компьютером. Спектрометр полностью управляется компьютером с помощью соответствующей программы, которая запускает набор спектра, суммирует данные в течение времени измерения и позволяет контролировать набираемый спектр на экране монитора. По достижении указанной преподавателем статистики работа программы должна быть остановлена, при

этом полученные данные записываются в файл. Эти данные могут быть распечатаны в цифровом и графическом виде. Лазер включается и выключается вручную.

Во время работы необходимо контролировать уровень гелия в криостате с помощью специального уровнемера. При достижении минимального уровня (указывается преподавателем) измерения должны быть прекращены независимо от полученных результатов.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое фотолюминесценция?
2. Каковы механизмы переходов из возбужденного в основное состояния в полупроводниках?
3. Почему для исследования фотолюминесценции необходимы низкие температуры?
4. Что такое экситон?
5. Почему положение экситонного пика в спектре люминесценции наноструктуры может отличаться от положения пика в соответствующем объемном полупроводнике?
6. Как из спектра люминесценции определить ширину запрещенной зоны полупроводника?

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

1. Залить в криостат жидкий гелий.
2. Получить спектр фотолюминесценции.
3. Обработать спектр с помощью программы и определить положение линий в спектре.
4. Рассчитать ширину запрещенной зоны исследованного полупроводника, сравнить с шириной зоны объемного GaAs. Объяснить полученный результат.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левин В.Л., Левин Л.В. Люминесценция и ее применения. — М.: Наука, 1972.

Лабораторная работа 4

МЕТОДЫ ПОДГОТОВКИ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Цель: приобретение практических навыков приготовления образцов для просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения с помощью ионно-лучевого утонения.

ВВЕДЕНИЕ

Весь процесс электронно-микроскопических исследований условно можно разбить на три этапа: подготовка образца, непосредственно сама работа на микроскопе и интерпретация полученных результатов. Успех электронно-микроскопических исследований во многом зависит от качества приготовленных образцов. Получение качественного образца, удовлетворяющего целям исследований на микроскопе, является сложной экспериментальной задачей. Стремление исследователей количественно описать сложные структуры предъявляет методам приготовления образцов высокие требования и требует от специалиста тщательного анализа, чтобы исключить возникновение ложных эффектов (артефактов) в образце во время приготовления. В настоящее время существует достаточно широкий выбор различных методов приготовления образцов для просвечивающей электронной микроскопии, при применении которых получают высококачественные образцы.

Требования к методам приготовления образцов

Приготовление образца является важным этапом в структурных исследованиях методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Приготовленный для исследования образец должен удовлетворять многим требованиям. Прежде всего, структура приготовленного для исследования образца должна соответствовать структуре исходного материала, т.е. полученные результаты должны адекватно отражать структурное состояние объекта исследова-

ния. Учитывая, что образец для электронной микроскопии должен быть очень тонким, т.е. прозрачным для электронов, удовлетворить этому требованию для некоторых образцов непросто.

Наиболее часто используемым методом для приготовления ультратонких образцов является метод ионно-лучевого утонения. Он незаменим при изготовлении образцов, называемых "поперечный срез", когда существует избирательная травимость в химических и электрохимических методах.

Не менее важным является воспроизводимость метода приготовления. Часто на приготовление исходных образцов, на которых необходимо выполнить электронно-микроскопические исследования, затрачивается много времени и сил. В их изготовлении могут участвовать большие коллективы. Они являются результатом длительных экспериментов и могут быть уникальными. Использование методик с низкой воспроизводимостью приводит к удорожанию работ в результате неоправданных затрат времени, материалов, а так же эксплуатации дорогостоящего оборудования.

При выборе метода приготовления также надо учитывать, с каким разрешением будет исследована структура. Для исследований с высоким разрешением требуются ультратонкие образцы, толщиной порядка 10 нм. Для приготовления таких образцов используется дорогостоящее оборудование, и сам процесс приготовления занимает длительное время. Во многих исследованиях для расшифровки структуры не требуется предельной разрешающей способности микроскопа. В таких случаях предпочтительнее применение наиболее простых методик с хорошей воспроизводимостью.

Приготовленный образец должен иметь достаточное количество прозрачных для электрона участков исследования, чтобы можно было оценить, является ли данная структура типичной для исследуемого образца. Поверхность образца должна быть чистой, свободной от продуктов взаимодействия с электролитом, например, как при химическом или электрохимическом травлении окисных пленок.

Разновидность материалов, исследуемых с помощью просвечивающей электронной микроскопии очень широка, и заранее предусмотреть все возможные требования к методу приготовления об-

разца не представляется возможным. При выборе метода надо исходить из конкретных требований к исследованию образца. Процесс приготовления образцов столь же трудоемок, как и исследование их в микроскопе. Оптимальный выбор метода приготовления образца значительно ускорит работу и даст возможность достичь хороших результатов в электронно-микроскопических исследованиях.

Методы приготовления образцов

Многие электронно-микроскопические исследования выполняются на образцах, исходно представляющих собой тонкие пленки толщиной десятки нанометров. Иногда метод приготовления таких образцов называют прямым методом, чаще – "готовые пленки". Подобные пленки получают осаждением различных материалов на подложки. В качестве подложек используются различные материалы. При использовании подложек растворимых в жидкостях, подложку растворяют и пленку переносят на предметную сетку. Очень удобным является использование монокристалла NaCl в качестве подложки, которая легко растворяется в воде.

Виды предметных сеток, выпускаемых разными производителями, показаны на рис. 4.1. При применении подложек, нерастворимых в жидкостях, или растворителях, для удаления подложки используют химические или электрохимические методы.

Методы препарирования порошковых материалов можно разбить на две группы: методы сухого и влажного препарирования. Для приготовления образцов из порошковых материалов используют предметные сетки, показанные на рис. 4.1, покрытые тонким слоем аморфного углерода. Иногда используют другие

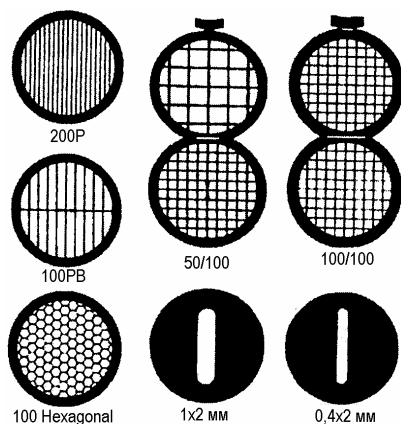


Рис. 4.1

поддерживающие пленки, прозрачные для электронов. При сухом препарировании порошок наносится на предметную сетку с углеродной пленкой в сухом виде. Лишний порошок удаляется с предметной сетки при помощи встряхивания. Сухой метод препарирования не всегда дает удовлетворительные результаты. На предметной сетке могут образовываться искусственные агломераты из частиц порошка. В основном данный метод используют для экспресс-анализа.

"Влажный" метод препарирования позволяет избежать некоторых проблем связанных с сухим препарированием. При "влажном" методе препарирования сначала из порошка готовят суспензию. Жидкость для приготовления суспензии должна удовлетворять определенным требованиям: вещество частиц не должно растворяться в жидкости и, кроме того, жидкая фаза не должна способствовать агрегированию частиц, которое ухудшает распределение частиц на поверхности предметной сетки. В основном суспензию подвергают ультразвуковому диспергированию. При необходимости в жидкость добавляют поверхностно-активные вещества (ПАВ). Добавление ПАВ препятствует образованию искусственных агломератов. Далее, приготовленную суспензию переносят на предметную сетку либо пипеткой, либо петлей из проволоки. Лишнюю жидкость удаляют с помощью фильтровальной бумаги. Использование ультразвукового диспергатора при переносе суспензии позволяет получать образцы с равномерным распределением частиц на предметной сетке.

Если при исследовании таких образцов высокоразрешающими методами фон от поддерживающей пленки (аморфный углерод) сказывается на разрешении изображения, то используют поддерживающую сетку с микродырками (~ мкм). На таких образцах изучаются участки, где исследуемый материал лежит над микродыркой. Например, при изучении структуры нанотрубок используют именно предметные сетки с микродырками и получают электронно-микроскопические изображения высокого разрешения нанотрубок, которые лежат над микродырками. Для изучения зольей и гелей также используют предметные сетки с поддерживающей пленкой. На сетку наносится гель или золь, и через некоторое время часть на-

ночастиц адсорбируется на поверхности поддерживающей пленки. Лишняя жидкость удаляется с помощью фильтровальной бумаги.

При приготовлении образцов из массивных материалов сначала механическим путем из него вырезают диск диаметром 3 мм. Для этого используют разные методы: ультразвуковые, электроэрозионные и др. Иногда из исходного материала вытачивают стержень диаметром 3 мм. Затем от него при помощи фрез отрезают диск нужной толщины.

Следующим этапом является предварительное уменьшение толщины диска механическим способом. Основным методом для этого является шлифовка. Способ шлифовки выбирают в зависимости от механических свойств (твердости, степени пластичности) образца. При шлифовке повреждения могут достаточно глубоко проникать в образец, поэтому шлифовка является одной из стадий приготовления образца, когда возможно появления артефактов. При шлифовке надо учитывать то, что толщина наклепанного слоя примерно равна двум диаметрам абразивного материала. В наклепанном слое микроструктура, в частности дислокационная структура, совершенно отличается от исходной. Остаточная толщина диска после шлифовки должна быть такой, чтобы при дальнейшем утонении была возможность получить фольгу без каких-либо артефактов. В основном шлифовку проводят, используя плоскопараллельные шлифовальные станки. При таком способе шлифовки образец приобретает форму диска равной толщины. В последнее время большое применение нашли устройства, которые вышлифовывают в середине образца лунку полусферической формы. Такой образец имеет по краям достаточную толщину и намного прочнее образца в виде плоского диска. Для некоторых слоистых материалов возможно приготовить образец расщеплением по плоскостям спаянности. Такой метод предварительной подготовки образца подходит только для немногих материалов, например для слюды, графита.

Другим методом получения тонких слоев материалов механическим способом является *ультрамикротомирование*. При ультрамикротомировании получают тонкие срезы, прозрачные для электронов. При использовании алмазного ножа этим методом возмож-

но приготовление крайне тонких срезов почти любого материала. Его применение является эффективным для изготовления образцов при изучении пор, трещин, пустот, которые имеют место в спеченных порошковых материалах, полимерах, силикатах и др. Однако надо помнить, что резание всегда вносит искажение в структуру.

Окончательное утонение образцов до толщины прозрачности для электронов производят, используя либо химическую полировку, либо электрохимическую полировку, либо ионно-лучевое утонение. Выбор метода определяется целями предстоящих исследований.

Химическая полировка применялась для приготовления образцов с самого начала развития электронной микроскопии. С помощью химической полировки убираются макроскопические выступы, и происходит сглаживание поверхности, однако могут образовываться ямки травления, ухудшая качество образца. Для двух и более фазных материалов есть опасность возникновения избирательности травления. Поэтому требуется тщательно подбирать состав и концентрации кислот раствора. В химическом растворе реакция сильнее происходит на краях образца. Для их защиты и локализации место травления и края покрывают устойчивым к кислоте лаком. Этот метод известен как метод "окна", и при его применении удастся получить качественные образцы из многих металлов и сплавов.

Более универсальным и распространенным является метод электрохимической полировки. Если химическую полировку используют и для предварительного уменьшения толщины, то электрохимическую полировку применяют в основном для окончательного утонения. В этом случае, как и при химической полировке, удаляется приповерхностный слой, часто поврежденный при механическом утонении. Электрохимическую полировку можно применять только для проводящих материалов. Приложение напряжения при электрохимической полировке делает процесс более контролируемым. Процесс утонения останавливают при появлении небольшой дырки. При правильном подборе режима утонения в этом случае образец имеет широкие поля для исследования. Дальнейшее утонение приводит к растравлению краев дырки и, следовательно,

к уменьшению участков, прозрачных для электронов. Для быстрого прекращения процесса электрохимического утонения установки имеют системы автоматической остановки. Большинство из них основано на регистрации света, проходящего через образованную дырку. Сама полировочная ячейка имеет достаточно простую конструкцию.

На рис. 4.2 приведена принципиальная схема такой ячейки. На качество полировки влияют величина приложенного напряжения, состав электролита, его температура, скорость перемешивания и ориентация образца относительно катода. На процессе полировки может сказаться и давность приготовления электролита. Поэтому выбор оптимальных условий полировки придется делать из большого набора параметров. Во многих случаях при полировке электролит рекомендуется охлаждать до температур ниже $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

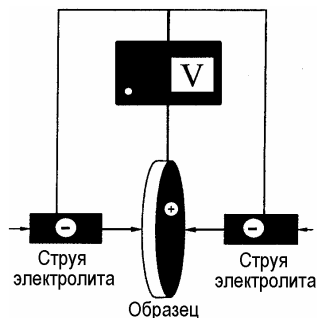


Рис. 4.2

На практике широкое применение нашли установки, в которых используют так называемую, струйную полировку – одну из разновидностей электрохимической полировки. В этой установке электролит подается на образец через вертикальное сопло. При таком способе от образца хорошо отводятся продукты его взаимодействия с электролитом. Для остановки полировки в этих установках используют щуп, расположенный с противоположной стороны от струи. При образовании дырки электролит попадает на щуп, замыкает цепь и процесс утонения останавливается. Образцы, приготовленные на таких установках, отличаются хорошими полями для наблюдения, а сам метод имеет хорошую воспроизводимость.

Большинство современных лабораторий электронной микроскопии снабжены ионно-лучевым утонителем. Метод ионно-лучевого утонения является единственным способом утонения некоторых непроводящих материалов. Прежде всего, к ним относятся пористые керамики и минералы, материалы, содержащие фазы с различными химическими свойствами. В ионно-лучевых утонителях для удаления материала с поверхности образца используется

ионный пучок. В ходе ионной бомбардировки происходит распыление поверхности образца за счет выбивания ионами поверхностных атомов. Ионно-лучевые утонители позволяют получить ультратонкие образцы для просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Обычно распыление выполняется с помощью ионов инертных газов (аргон, криптон, ксенон). Коэффициент распыления ионами возрастает до энергии ионов ~ 10 кэВ, но с увеличением энергии также растет глубина проникновения ионов в материал и возникает опасность повреждения образца. Для большинства материалов оптимальным является ускоряющее напряжение 6 кВ и ниже. Глубина проникновения для ионов с такой энергией составляет несколько нм и падает с уменьшением угла утонения.

Варьируя ускоряющим напряжением и углом падения ионного пучка на образец в процессе утонения, можно изготовить ультратонкий образец с минимальными повреждениями. На конечных стадиях утонения важна не скорость утонения, а глубина повреждения. Поэтому на последних этапах образец обрабатывается под скольльзящим углом ($3^\circ \div 5^\circ$) и величина ускоряющего напряжения составляет $1 \div 1,5$ кВ. Чтобы исключить возникновение поверхностного рельефа образец во время обработки вращается со скоростью несколько оборотов в минуту. Установки для ионно-лучевого утонения имеют две ионные пушки. Применение пары пушек увеличивает скорость утонения и препятствует конденсации распыленного материала с противоположной стороны образца.

Схема утонения образца в ионно-лучевом утонителе приведена на рис. 4.3, на котором 1 – образец; 2 – держатель образца; 3 – ионные пушки.

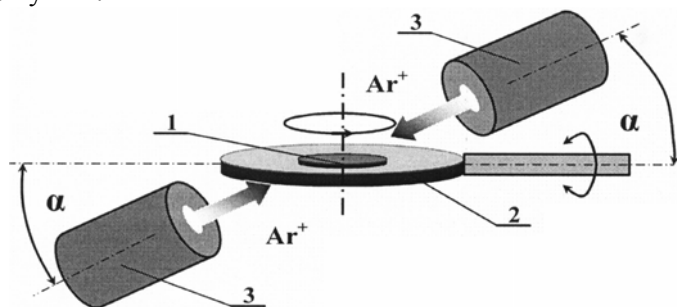


Рис. 4.3

Скорость распыления для большинства материалов составляет $1 \div 2$ мкм/ч и на приготовление образца может потребоваться несколько суток. По этой причине до начала ионной бомбардировки диск следует изготовить как можно тоньше с использованием других методов.

Обычно образец имеет форму круга. Такая форма удобна для закрепления его в держателе. Если образец имеет другую форму, то его приклеивают на круглую предметную сетку.

Возможности ионной бомбардировки успешно реализуются при приготовлении образцов "поперечный срез". Вид образца "поперечный срез" после окончательной механической обработки (до ионно-лучевой полировки) показан на рис. 4.4. Такие образцы в основном готовят для пленок на подложке. Материал подложки и пленки обычно сильно отличается по химическим свойствам. Электрохимическое и химическое травления у таких образцов всегда происходит преимущественно на одной части образца или на границе раздела.

Ионное утонение подобного образца позволяет изучать структуру по глубине пленки и структуру пограничного слоя. Следует отметить еще одно преимущество ионно-лучевой обработки. Метод позволяет обрабатывать области размером 1 мм. Стандартные методы химического и электрохимического травления не позволяют обработать такие площади.

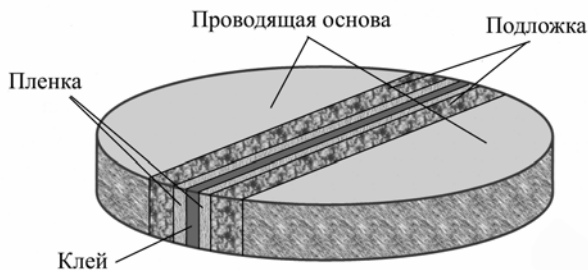


Рис. 4.4

Обработку заканчивают при появлении дырки в образце. В современных установках есть возможность следить за процессом обработки с помощью бинокулярного микроскопа. В последних моделях ионно-лучевых утонителей используются видеосистемы. Ионно-лучевые утонители снабжаются времязадающими устройствами и системами остановки процесса утонения при появлении дырки в образце.

Приготовление образца методом ионно-лучевого утонения

Для исследования изменения структуры по глубине и пограничного слоя, например, пленки SiO_2 на подложке из кремния изготавливается образец "поперечный срез" (см. рис. 4.4). При помощи алмазного диска от исходного образца отрезаются фрагменты материала прямоугольной формы одинакового размера. Прямоугольники со стороны пленки приклеиваются друг к другу клеем в виде сэндвича. Эту конструкцию в прижатом виде оставляют до затвердевания клея. После высыхания клея вырезается диск диаметром 3 мм при помощи ультразвукового устройства. Вырезанный диск предварительно подвергается шлифовке с обеих сторон для того, чтобы получить параллельные плоскости оснований. Следующей операцией является механическое утонение диска до толщины 60–70 мкм. На начальных стадиях шлифовки можно применять абразивные шкурки с диаметром абразива 50–60 мкм. Конечным этапом механического утонения является полировка. Окончательная полировка выполняется при помощи алмазной пасты с диаметром абразива 3–5 мкм. После приклеивания образца к держателю, его помещают в камеру ионно-лучевого утонителя. Процесс утонения ионной бомбардировкой следует начинать с ускоряющего напряжения 5 кВ, при этом угол утонения обеих пушек составляет 10° . Во время ионной обработки образец вращается. За процессом обработки наблюдают на мониторе ПЗС камеры. По мере утонения образца, ускоряющее напряжение и угол утонения уменьшают и в конце обработки они составляют 1,5 кВ и 3° соответственно.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

В данной лабораторной работе для приготовления образца "поперечный срез" используется ионно-лучевой утонитель фирмы Ga-tan. Внешний вид ионно-лучевого утонителя приведен на рис. 4.5.

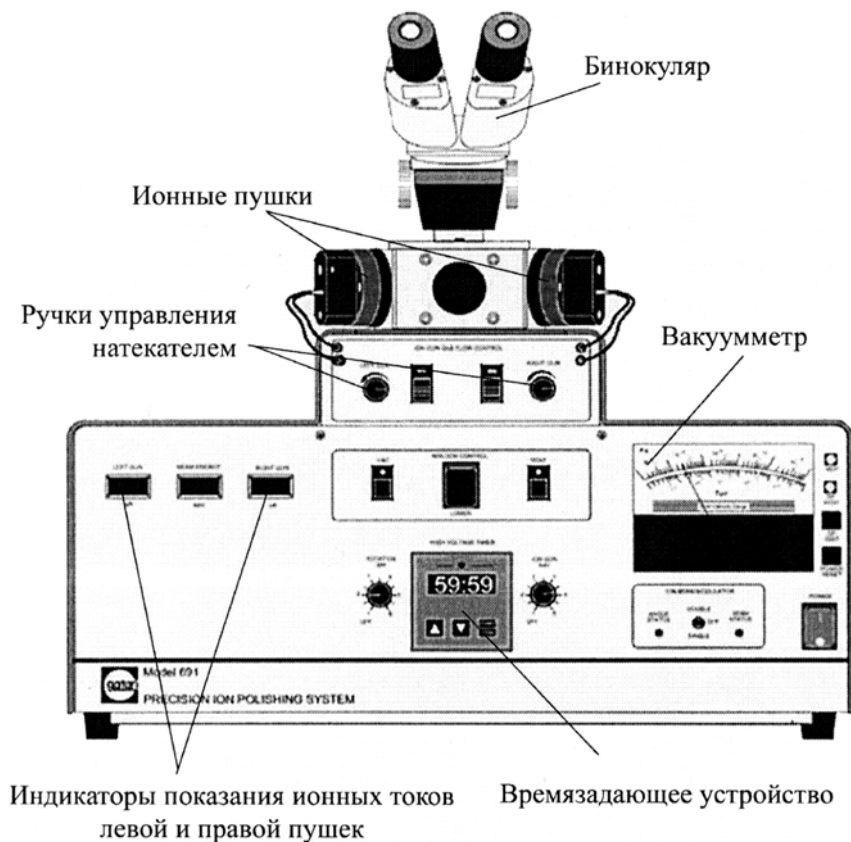


Рис. 4.5

В корпусе утонителя расположены рабочая камера с ионными пушками, система напуска газа, ручки управления и приборы контроля. Сверху корпуса имеется бинокляр для наблюдения за процессом утонения через смотровое окно. Спереди на корпусе (см. рис. 4.5) расположено времязадающее устройство, при помощи ко-

торого можно задать время работы утонителя. При необходимости, на смотровое окно можно расположить устройство, которое так же останавливает процесс утонения при появлении в образце дырки.

Чувствительность фотоприемника регулируется, что позволяет остановить процесс утонения при разных размерах дырки.

Источниками ионов в устройстве являются две ионные пушки Пеннинга, расположенные в рабочей камере. Пушки независимо друг от друга могут наклоняться на угол $\pm 10^\circ$. Энергию ионов можно менять от 1,5 до 6 кэВ. Максимальный ток ионного пучка составляет 10 мА/см², минимально возможный диаметр пучка – 0,4 мм. Ток ионов регулируется потоком газа, подающимся на пушки натекателем, значения токов измеряются цилиндром Фарадея и показываются на индикаторах.

Система вакуумной откачки ионно-лучевого утонителя состоит из форвакуумного и турбомолекулярного насосов и обеспечивает безмасляный вакуум (отсутствие продуктов крекинга вакуумных масел на поверхности образца). Вакуумная система работает в автоматическом режиме. Давление в установке контролируется ионизационным датчиком и вакуумметром, расположенным на лицевой панели утонителя.

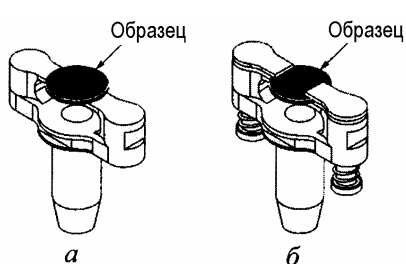


Рис. 4.6

Образец для утонения закрепляется на держателе. Имеются два варианта держателя образца (на рис. 4.6: а – образец приклеивается к держателю; б – образец прижимается между лапками держателя). Конструкция рабочей камеры позволяет быстро менять образец (в течение 30–40 с), не

развакуумируя основную камеру. В корпусе утонителя также расположен источник высокого напряжения и другие узлы.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие методы приготовления образцов используются в электронной микроскопии?

2. В чем различие между химической и электрохимической полировкой?

3. Какое физическое явление используется в методе ионно-лучевого утонения?

4. В чем преимущества метода ионно-лучевого утонения?

5. Каким образом готовится образец "поперечный срез" с помощью ионно-лучевого утонителя.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Вырезать диск диаметром 3 мм из предварительно склеенного сэндвича из прямоугольников исходного образца при помощи ультразвукового отрезного устройства.

2. Утонить образец при помощи шлифования и механической полировки на плоско-параллельном шлифовальном устройстве до толщины $60 \div 70$ мкм.

3. Приклеить образец с помощью воска к держателю ионно-лучевого утонителя. После откачки и получения соответствующего вакуума, включить вращение образца, подать газ, запустить ионные пушки (ускоряющее напряжение – 5 кВ, угол утонения обеих пушек – 10°).

4. Наблюдать за процессом ионной обработки на мониторе ПЗС камеры. По мере утонения образца, ускоряющее напряжение и угол утонения уменьшать; в конце обработки ускоряющее напряжение составляет 1,5 кВ, и угол утонения – 3° .

5. Остановить процесс обработки при появлении дырки в образце. Вынуть образец из камеры утонителя. Проверить качество образца в микроскопе.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Практические методы в электронной микроскопии. / Под ред. Одри М. Глоэра /Пер. с англ. – Л.: Машиностроение, 1980.

2. Шиммель Г. Методика электронной микроскопии – М.: Мир, 1972.

3. Электронная микроскопия в металловедении цветных металлов: Справочник / Л.А. Васильева и др. – Минск: Наука и техника, 1989.

Лабораторная работа 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ НАНОЧАСТИЦ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕГО ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА

Цель: проведение дисперсионного анализа наноразмерных частиц при помощи просвечивающей электронной микроскопии.

ВВЕДЕНИЕ

При исследовании наноматериалов большой интерес представляют размерные эффекты – изменение свойств материала в зависимости от размеров элементов, составляющих структуру. Эта зависимость является немонотонной. При достижении подобными элементами определенных размеров свойства материала могут достаточно резко измениться. Так как размеры таких элементов лежат в нанометровом (10^{-9} м) диапазоне, то их принято называть наночастицами. Очевидно, что для определения особых точек в зависимости размер–свойства наночастиц материала необходимо уметь определять размеры наночастиц с необходимой точностью.

Для определения размеров наночастиц обычно используются дифракционные и микроскопические методы. Микроскопические методы выгодно отличаются тем, что позволяют не только измерить размеры наночастиц, но и изучить их структуру. Кроме того, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения является прямым и наглядным методом. Часто при исследованиях наноматериалов большой интерес представляют не только размеры и формы частиц, но и их пространственное распределение. Такую информацию также можно получить при помощи методов просвечивающей электронной микроскопии. В данной лабораторной работе по увеличенным изображениям определяются дисперсный состав наночастиц благородных металлов и их пространственное распределение.

Приготовление образцов для исследования. Получение изображений наночастиц

В данной лабораторной работе используются два предварительно подготовленных образца.

Образец № 1 подготовлен по следующей технологии. На монокристалл NaCl при помощи лазера в разреженной атмосфере ионизированного кислорода распыляли кремний, который окислялся в процессе осаждения. Оценочная толщина этого слоя окиси кремния составляет примерно 5 нм. Для ионизации кислорода использовали источник вакуумного ультрафиолета, встроенного в камеру для препарирования образцов. Поверх окиси кремния нанесен слой золота толщиной примерно 0,4 нм. Далее, слой золота снова покрыт слоем окиси кремния толщиной примерно 5 нм. После растворения NaCl дистиллированной водой на предметной сетке для проведения электронно-микроскопических исследований получен сэндвич $\text{SiO}_2/\text{Au}/\text{SiO}_2$, который содержит наночастицы золота.

Образец № 2 получен из золя золота следующим образом. На медную предметную сетку, покрытую пленкой аморфного углерода, прозрачной для электронов, наносили каплю гидрозоля золота и выдерживали в течение часа. За это время некоторая часть наночастиц золота адсорбировалась на поверхность углеродной пленки. Затем избыток золя удалялся с помощью фильтровальной бумаги.

Как указывалось выше, размеры наночастиц необходимо определить с максимально возможной точностью. На точность измерений объектов по их увеличенному изображению влияет отклонение от истинного значения увеличения от показания прибора. Особенно это обстоятельство сказывается при больших увеличениях, когда сильно возбуждается объективная линза, т.е. когда имеет место съемка низкоразмерных объектов. Отклонение увеличения от истинного значения микроскопа может меняться от эксперимента к эксперименту, и может достигать нескольких процентов. Следовательно, для точного определения размеров наночастиц микроскоп необходимо калибровать. Для калибровки используется следующая методика. На тонкой пленке эталонного вещества получают изображение атомных плоскостей. В качестве эталонного вещества

можно взять тонкую пленку поликристалла золота с достаточно крупными кристаллитами или графитизированный углерод. На этих материалах достаточно легко получить изображения атомных плоскостей. По электронограммам, полученным на этих материалах, определяют межплоскостные расстояния, соответствующие изображениям атомных плоскостей на снимке. Далее, на электронно-микроскопических изображениях эталонных веществ измеряют расстояния между атомными плоскостями. Для этого используют различные денситометры. Также эти расстояния можно измерить на негативе, используя фотометр или компаратор. Поделив измеренное на электронно-микроскопических изображениях расстояние между атомными плоскостями на межплоскостное расстояние эталона в соответствующем направлении, получают истинное увеличение микроскопа.

Приготовленные образцы и эталон помещают в держатели образцов и загружают в шлюзовую камеру микроскопа. При достижении необходимого вакуума исследуемый образец при помощи манипулятора перемещают в колонну микроскопа. После поднятия ускоряющего напряжения до необходимой величины и получения электронного пучка получают светлопольные изображения объекта при требуемом увеличении. При необходимости микроскоп юстируется. Изображения выводятся на монитор устройства вывода изображения и записываются на носители информации.

Определение размеров наночастиц по увеличенным изображениям

Одной из основных характеристик порошковых материалов является его дисперсный состав. Дисперсный состав может быть задан в виде: таблицы, гистограммы, графика распределения частиц порошка по размерам, формулой и показывает какую долю по размеру из всего количества составляют частицы в любом диапазоне размеров. Наиболее наглядным является графическое представление. Дисперсный состав удобно описать интегральной функцией распределения $D(d)$ материала по размерам частиц d . Интегральная функция распределения $D(d)$ показывает содержание количества

частиц, диаметр которых меньше заданной величины в общем количестве частиц и выражается в долях или процентах. График интегральной функции распределения $D(d)$ показан на рис. 5.1. Причем: $D(d) + R(d) = 100\%$, где $R(d)$ – показывает содержание количества частиц, диаметр которых больше заданной величины в общем количестве частиц и так же выражается в долях или процентах.

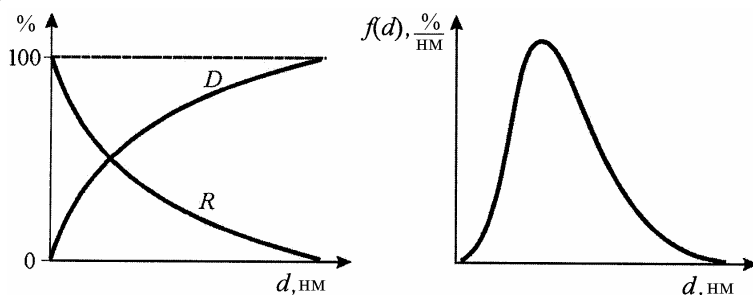


Рис. 5.1

Для получения графиков $D(d)$ и $R(d)$ измеряют какой-нибудь геометрический параметр частиц, например диаметры, и суммируют результаты, полученные по разным полям измерения. В качестве поля в случае электронно-микроскопического анализа может служить микрофотография изображений частиц. По интегральной кривой достаточно просто определить долю частиц с размерами, находящимися в интервале от d_1 до d_2 , и она равна разности соответствующих ординат на графике. Дифференцируя функцию распределения $D(d)$ по размерам частиц d получим функцию плотности распределения $f(d)$ (см. рис. 5.1).

В некоторых случаях, анализ дисперсионного состава удобнее проводить по гистограмме (рис. 5.2). Гистограмма дает наглядное представление о процентном содержании отдельных фракций порошка. При построении гистограммы по оси абсцисс откладывают размеры частиц, вдоль оси

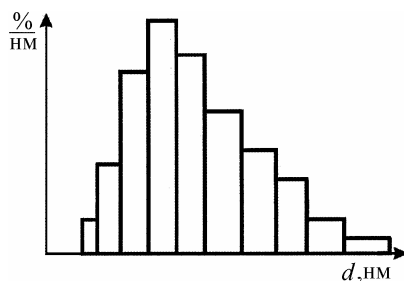


Рис. 5.2

ординат – количество частиц порошка, выраженных в процентах или долях от общего количества частиц.

Для аналитического описания распределения частиц по размерам используют различные формулы и выражения, описывающие кривую распределения.

Определение дисперсного состава наночастиц в лабораторной работе производится на образцах, приготовление которых описывалось выше. На увеличенных изображениях измеряют диаметры частиц с точностью не хуже 0,2 мкм. Точность измерений должна быть выбрана в соответствии с разрешением и увеличением электронно-микроскопических изображений. Если форма частицы является неправильной, но ее проекция не сильно отличается от круга, то в качестве диаметра принимают среднеарифметическое значение максимальной и минимальной величин диаметра изображения наночастицы. Для определения диаметров наночастиц (d), измеренные на изображениях значения диаметров частиц делятся на увеличение, уточненное по эталонному образцу. Полученные значения диаметров частиц заносятся в таблицу.

В табл. 5.1 приведен пример измерений размеров наночастиц окиси алюминия в матрице полимера. По данным табл. 5.1 были построены гистограмма (рис. 5.3) и график функции интегрального распределения размеров частиц (рис. 5.4). График на рис. 5.4 является экспериментальной дифференциальной кривой распределения частиц по размерам с одним максимумом.

Таблица 5.1

Диапазоны размеров частиц, нм	Количество частиц на фотоснимках					Общее количество частиц
	1	2	3	4	5	
5–15	12	25	4	19	26	86
15–30	27	32	23	41	59	182
30–45	1	43	17	11	18	90
45–60	14	2	12	-	3	31
120–137	2	-	-	1	1	4
Всего:						393

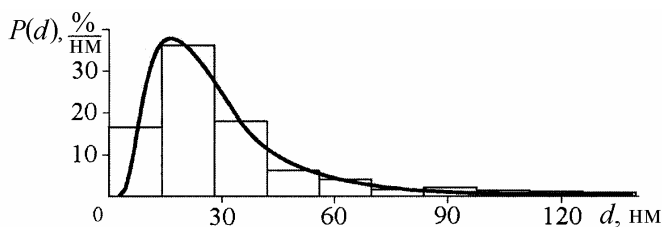


Рис. 5.3

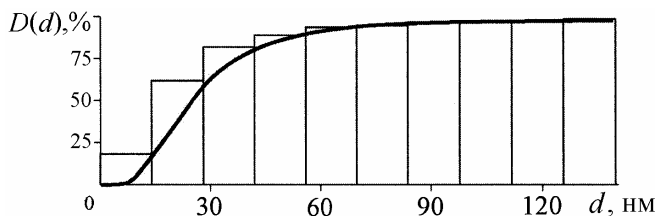


Рис. 5.4

Объем выборки, необходимый для построения графика зависимости распределения от размеров частиц, можно устанавливать следующим образом. После измерения диаметров некоторого количества частиц строится график их распределения. Затем измеряют диаметры еще некоторого количества частиц. Полученное количество прибавляется к предыдущим, и строят результирующий график. Далее процесс повторяется до тех пор, пока вид распределения перестанет существенно меняться. Таким образом определяется необходимая выборка.

Ширину столбцов на гистограмме выбирают из соображений требований изучения дисперсного состава порошка. Кривую графика функции распределения на гистограмме надо проводить через середины верхних оснований прямоугольников, как показано на примере. Анализ дисперсного состояния наночастиц необходимо проводить, используя соответствующие математические пакеты, что позволяет за короткое время определить средний размер частиц, установить параметры законов распределения, которые наилучшим образом описывают кривые распределения.

По построенному графику определяют средний размер и диапазон размеров частиц и описывают поведение кривой распределения.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

Для получения изображений наночастиц золота в лабораторной работе используется ПЭМ марки JEM 2000 EX фирмы JEOL (Япония). Электронный микроскоп является сложным электрофизическим устройством. Детали оптической системы изготавливаются из специальных материалов с высокой точностью. Колонна микроскопа обладает высокой виброустойчивостью, питание линз и ускоряющее напряжение имеет высокую стабильности. Вакуумная система обеспечивает вакуум не хуже 10^{-6} мм рт. ст.

Основными характеристиками просвечивающего электронного микроскопа являются разрешение и максимальное ускоряющее напряжение. Различают два типа разрешения – по точкам и по линиям. ПЭМ марки JEM 2000 EX имеет разрешение по точкам $2,7 \text{ \AA}$ и разрешение по линиям – $1,4 \text{ \AA}$; при максимальном ускоряющем напряжении – 200 кВ.

Все современные просвечивающие электронные микроскопы могут работать в двух режимах – в режиме изображения и в режиме дифракции. Ход лучей в этих режимах указан на рис. 5.5: *а* – режим изображения; *б* – режим микродифракции.

Электронный пучок формируется осветителем, состоящим из электронной пушки 1, шестисекционной ускорительной трубки, конденсорных линз 2 и системы отклонения. Энергия электронов на выходе ускорительной колонны, определяется величиной ускоряющего напряжения на электронной пушке и в данном микроскопе может устанавливаться в пределах 20–200 кВ. Чем больше энергия электронов, тем меньше длина волны, тем больше проникающая способность электронов.

Конденсорные линзы, установленные после ускорительной трубки, предназначены для получения электронного пучка с разными углами расходимости. При работе в режиме изображений при помощи системы конденсорных линз получают параллельный пучок электронов. Осветитель позволяет получать электронные пучки разного диаметра. Минимальный диаметр в данной модели электронного микроскопа составляет 10 нм, что позволяет получать дифракцию от локальной области такого же диаметра в режи-

ме микролучевой дифракции. Система отклонения предназначена для электронного наклона пучка в режиме изображения и дифракции.

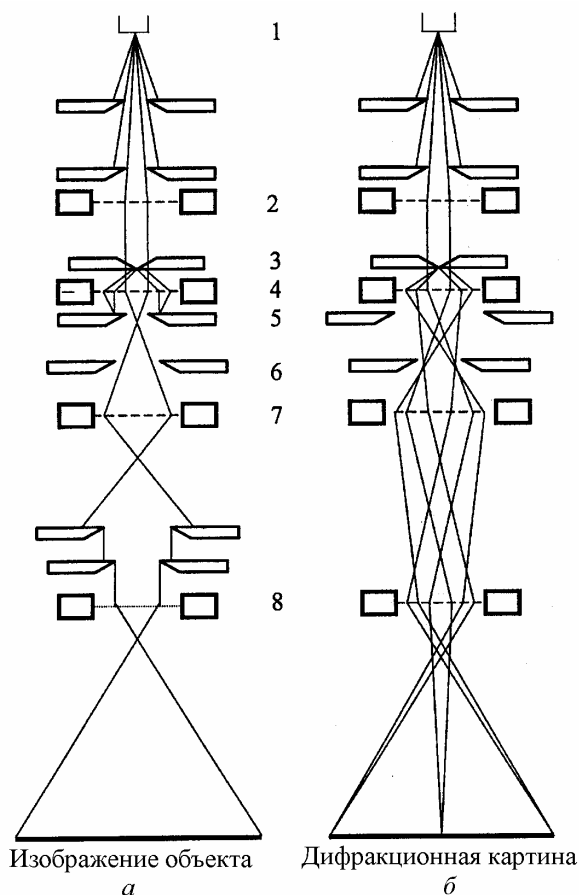


Рис. 5.5

За системой конденсорных линз расположена объективная линза. Держатель с образцом 3 устанавливается в зазор полюсного наконечника объективной линзы, так чтобы образец находился в предполье объективной линзы. При необходимости образец устанавливается в держатель с гониометром. Гониометр позволяет осуществлять поворот образца относительно электронного пучка

на угол $\pm 12^\circ$. Так как в просвечивающей электронной микроскопии изображение формируется электронами, прошедшими через образец, то его толщина должна быть меньше длины пробега электронов в материале образца. Для получения подобных толщин исследуемые образцы, как правило, имеющие много большую толщину, предварительно утоняются с помощью электрохимического или ионного травления. Вид образца в разрезе для электронно-микроскопических исследований приведен на рис. 5.6.

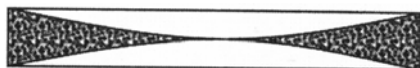


Рис. 5.6

Пройдя через образец, электроны попадают в объективную линзу 4 (см. рис. 5.5). Данная короткофокусная (несколько мм) линза, имеющая небольшое увеличение (~ 50), является ключевой в дальнейшем формировании изображения, поэтому она снабжена корректором астигматизма – стигматором. Астигматизм в изображении, вносимый объективной линзой может быть скорректирован при помощи этого стигматора. Диафрагма объективной линзы расположена на задней фокальной плоскости объективной линзы. В последних моделях микроскопов изображения выводятся на монитор компьютера при помощи цифровых ПЗС камер.

В ПЭМ используются электромагнитные линзы, которые состоят из обмотки, магнитопровода и полюсного наконечника. Полюсный наконечник является концентратором магнитного поля и имеет форму круговой симметрии. В центре имеется отверстие с некоторым радиусом и зазор между полюсами. В результате такой конструкции полюсного наконечника магнитный поток сжимается в зазоре. Электроны, проходя через объективную линзу, под действием магнитного поля отклоняются в направлении оптической оси и фокусируются в определенной точке оптической оси (в фокусе линзы).

Вакуумная система смонтирована на центральной консоли. На рис. 5.7 приведена схема вакуумной системы ПЭМ.

Вакуум создается форвакуумным насосом роторного типа (РН) и двумя диффузионными насосами (ДН). Вакуум в микроскопе JEM 2000 EX контролируется четырьмя датчиками низкого вакуума (P1-P4) и одним датчиком высокого вакуума (PE). В вакуумной

системе применены электромагнитные и пневматические клапаны (обозначены V).

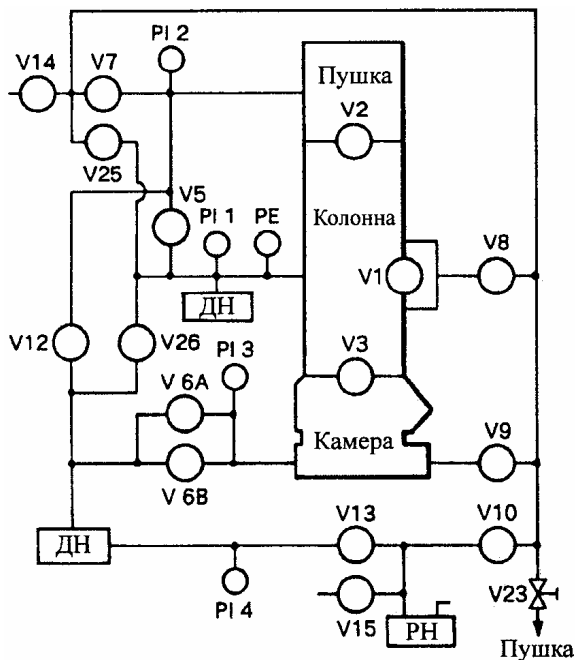


Рис. 5.7

Микроскоп может комплектоваться дополнительными держателями: для нагрева, охлаждения, растяжения и т.д.

Формирование электронно-микроскопического изображения коротко можно описать следующим образом. Электронный пучок, сформированный осветительной системой, падает на объект и рассеивается. Рассеянная волна объективной линзой преобразуется в изображение. Образованное объективной линзой изображение увеличивается промежуточными линзами и проецируется проекционной линзой либо на экран для наблюдения, либо на фотопластины или выводится на дисплей монитора.

Волновую функцию изображения в операторном виде можно записать в виде

$$\Psi_{\text{и}} = F^{-1}TFq\Psi_0,$$

где Ψ_0 – падающая волна. Проходя через образец, Ψ_0 взаимодействует с потенциалом φ объекта. Электронная волна на нижней поверхности образца имеет вид $q\Psi_0$, где q – функция прохождения. Рассеяние и дифракция волны $q\Psi_0$ описывается действием оператора Фурье F . Следовательно, на задней фокальной плоскости объективной линзы электронная волна имеет вид $Fq\Psi_0$, который модифицируется передаточной функцией T объективной линзы. Преобразование рассеянной волны в волновую функцию изображения описывается оператором обратного преобразования Фурье F^{-1} . Тогда распределение интенсивности электронов на экране будет равняться $I = \Psi_{\text{и}} \Psi_{\text{и}}^*$.

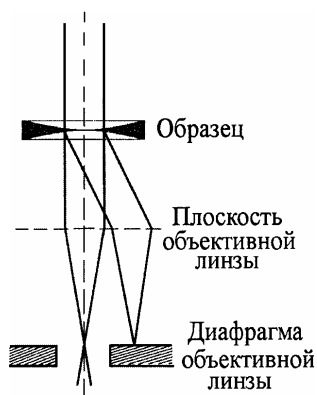


Рис. 5.8

Механизм формирования контраста в электронной линзе такой же, как формирование контраста в геометрической оптике с оптическими линзами. На рис. 5.8 показан ход лучей при образовании дифракционного контраста. Диафрагма объективной линзы установлена так, что она пропускает только центральный пучок, а отраженные электроны не достигают конечного изображения. Изображение будет сформировано из центрального пучка и неупруго рассеянных под малыми углами электронов. Изображение яв-

ляется однолучевым, и оно в этом случае называется светлопольным. Полученный контраст обусловлен распределением интенсивности электронов, отраженных по закону Вульфа-Брэгга и поэтому получило название дифракционным контрастом. При пропускании через диафрагму двух и более пучков (в том числе и центральный пучок), получаем многолучевое светлопольное изображение. На таких изображениях преобладает фазовый контраст.

Изображения можно получить, пропуская через диафрагму объективной линзы только дифрагированные пучки. Тогда полученные изображения называются темнопольными и они так же бывают однолучевыми и многолучевыми.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Каковы основные характеристики просвечивающего электронного микроскопа?
2. Какие узлы содержит ускорительная колонна?
3. Почему надо калибровать микроскоп при больших увеличениях?
4. Приведите примеры размерных эффектов в наноматериалах.
5. Перечислите способы анализа дисперсионного состава порошковых материалов, укажите их достоинства и недостатки.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

При работе на просвечивающем электронном микроскопе существует опасность поражения электрическим током. Во время работы микроскопа запрещается заходить за его тыльную сторону в место расположения высоковольтного бака и высоковольтного кабеля.

Работы на микроскопе проводятся только в присутствии сотрудника лаборатории или преподавателя кафедры.

1. Ознакомиться с устройством и принципом работы микроскопа. Включить микроскоп, получить необходимый вакуум, поднять ускоряющее напряжение, получить электронный пучок, провести юстировку микроскопа.
2. Загрузить образцы в микроскоп. Получить изображение объекта на экране для наблюдения.
3. Получить снимки образца в микроскопе и зарегистрировать. По электронно-микроскопическим изображениям описать формы и структурные особенности наночастиц.
4. По увеличенным изображениям определить диаметры наночастиц, составить таблицу, построить графики их распределения по размерам.
5. По графику определить средний размер и описать характерные точки кривой распределения.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Электронная микроскопия тонких кристаллов. / П. Хирш, А. Хови и др. /Пер. с англ. – М.: Мир, 1968.
2. Утевский А.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. – М.: Металлургия, 1973.
3. Инструкция по эксплуатации микроскопа JEM 2000 EX.

Лабораторная работа 6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДЕКСОВ ХИРАЛЬНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Цель: определение индексов хиральности углеродных нанотрубок с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время внимание исследователей обращено к низкоразмерным структурам, что обусловлено их уникальными свойствами. Ярким представителем этого класса материалов являются различные полиморфные модификации углерода – фуллерены, нанотрубки. Исследование углеродных нанотрубок представляет фундаментальный и прикладной интерес, так как они обладают комплексом уникальных характеристик и имеют необычную структуру – графитовый слой, свернутый в цилиндр. Известно, что свойства нанотрубок меняются в широком диапазоне в зависимости от индексов хиральности.

Характерные размеры структурированных углеродных пленок имеют нанометровый диапазон. Исследования и определение их характерных размеров таких пленок лучше всего проводить методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ЭМВР). В этом случае можно изучать тонкую структуру нанотрубок, их заполнение различными материалами, количество слоев и дефектность.

Нанотрубка в зависимости от диаметра, который определяет ее так называемые индексы хиральности, может иметь металлическую проводимость или быть полупроводником. Таким образом, появляется возможность путем изменения диаметра нанотрубок изготовить материалы для конструирования диодов, транзисторов и других элементов электроники нанометрового масштаба. Умение точно определить геометрические размеры структурных элементов

становится важным условием в изучении свойств углеродных нанотрубок.

В данной лабораторной работе индексы хиральности определяются по измерению диаметра углеродных нанотрубок на электронно-микроскопических изображениях высокого разрешения.

Формы существования углерода

Как известно, углерод способен образовывать несколько аллотропных политипов, таких как алмаз, графит, карбин. В алмазе каждый атом углерода расположен в центре тетраэдра, вершинами которого служат четыре ближайших атома. Соседние атомы связаны между собой сильными ковалентными связями. Такая структура определяет свойства алмаза как самого твердого вещества, известного на Земле. Длина связи С-С в алмазе равна 0,142 нм.

В графите атомы углерода, расположенные в одной плоскости, образуют сильные химические связи между собой. Расстояние между ближайшими атомами углерода в плоскостях составляет 0,140 нм, а сами плоскости находятся друг от друга на расстоянии 0,334 нм и связаны слабыми ван-дер-ваальсовыми связями (рис. 6.1). Плоскости состоят из шестиугольников, в которых атомы углерода располагаются над центрами шестиугольников из соседних слоев.

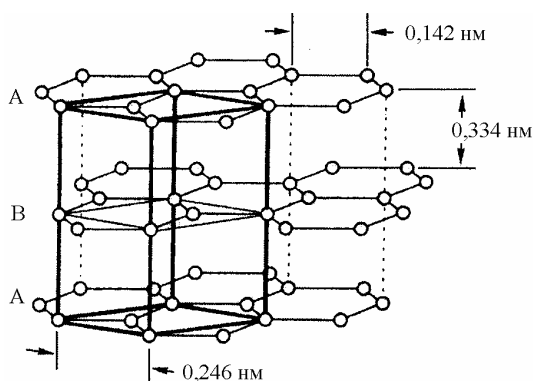


Рис. 6.1

Другой замечательной способностью углерода является возможность образовывать наноструктурированные кластеры с графитом.

топодобным типом связей. Наибольший интерес из числа наноструктурированных кластеров как с научной, так и практической точки зрения, представляют фуллерены и нанотрубки.

Фуллерены обладают уникальными электрическими, оптическими и механическими свойствами. Кристаллические фуллерены и пленки из них представляют собой полупроводники с широкой запрещенной зоной. Растворы фуллеренов характеризуются нелинейными оптическими свойствами, что открывает возможность их использования для нелинейных оптических затворов. Фуллерены используют при синтезе искусственных алмазов. Превращение фуллерена в алмаз происходит при более легких условиях: при более низких температурах и давлении, чем в случае используемого для этой цели графита. Свойства фуллеренов позволяют использовать их в качестве высокоэффективной твердой смазки. Известны также бактерицидные свойства фуллеренов, что дает возможность применения их в медицинских приложениях.

Структура углеродных нанотрубок. Хиральность

Идеализированную однослойную углеродную нанотрубку можно представить в виде графитовой плоскости, свернутой в цилиндр. Геометрия свертывания определяет структуру нанотрубки – расстояние между атомами углерода и, следовательно, взаимодействия между ними. Не все из вариантов построенных таким образом трубок стабильны. Существует конечное число возможных вариантов сворачивания графитовой плоскости в трубку. Поверхность графитовой плоскости состоит из правильных шестиугольников (гексагонов), в вершинах которых расположены атомы углерода. Плоскость графита должна сворачиваться так, чтобы в результате сворачивания шестиугольник в плоскости совпал с шестиугольником, находящимся в начале координат.

Угол и диаметр свертывания характеризуются *вектором хиральности* $C_h = na_1 + ma_2 \equiv (n, m)$, где n и m – целые числа, которые называются *индексами хиральности* ($n \geq m$). При свертывании начало вектора C_h совпадает с его концом. На рис. 6.2. представлена

двумерная структура решетки графита – графен и показаны некоторые возможные варианты направления его сворачивания.

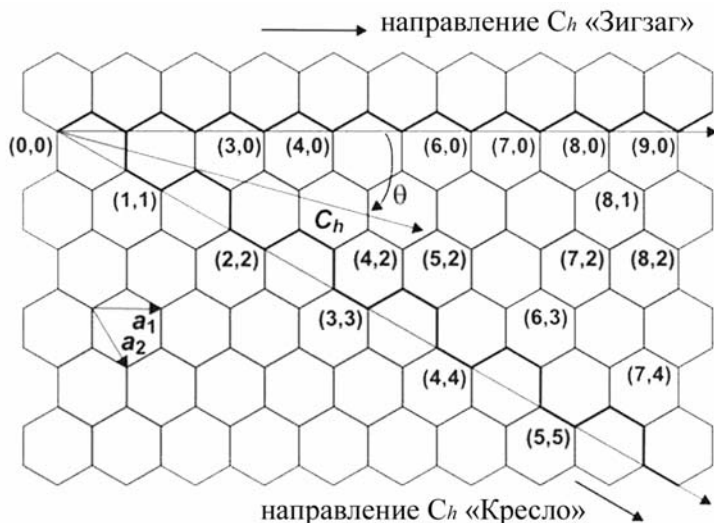


Рис. 6.2

Хиральность может быть также охарактеризована углом θ между направлением сворачивания нанотрубки и направлением, в котором соседние шестиугольники имеют общую сторону. Среди различных возможных направлений сворачивания нанотрубок выделяются направления, в результате реализации которых не происходит искажения гексагональной ячейки. Этим направлениям соответствуют углы $\theta = 0^\circ$ и $\theta = 30^\circ$ и отвечают индексы хиральности $(n, 0)$ и (n, n) соответственно. Полученные таким образом идеализированные модели однослойных углеродных нанотрубок называют зигзагообразными (рис. 6.3, а) и кресельными (рис. 6.3, б). Эти структуры трубок являются высокосимметричными. На практике большинство трубок не обладают такой симметрией, и в них шестиугольники закручены вокруг оси трубки. Такие структуры называются хиральными, угол хиральности лежит в диапазоне $0^\circ < \theta < 30^\circ$. Они имеют спиралевидный характер.

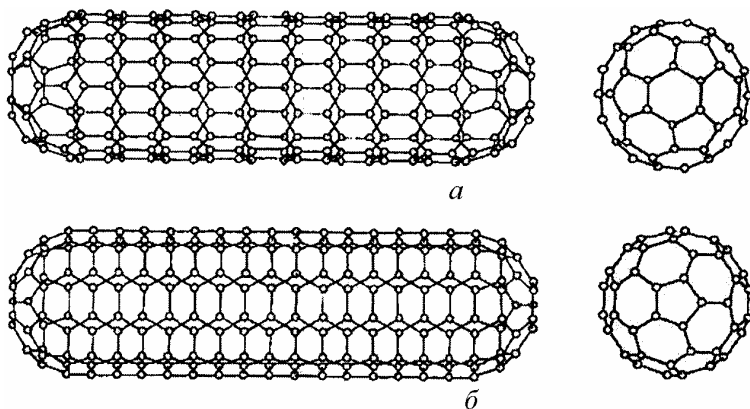


Рис. 6.3

Индексы хиральности однослойной нанотрубки (n, m) определяются ее размерами – диаметром d и углом θ . Эта связь выводится из геометрических соображений и имеет следующий вид:

$$\theta = \arctg \left[-\sqrt{3} \frac{m}{2n + m} \right], \quad d = \frac{|C|}{\pi} = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2}, \quad (6.1)$$

где $a = \sqrt{3} L_{cc}$; $L_{cc} = 0,142$ нм – расстояние между ближайшими атомами углерода в слое.

В эксперименте формируются как однослойные, так и многослойные нанотрубки. Многослойные нанотрубки состоят из нескольких, вложенных друг в друга, трубчатых цилиндров. Поперечная структура многослойных нанотрубок имеет

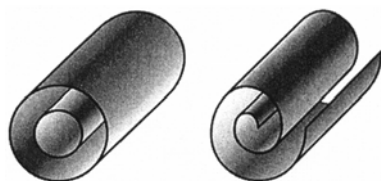


Рис. 6.4

две разновидности (рис. 6.4). Первая называется матрешкой: она представляет собой коаксиально вложенные друг в друга однослойные цилиндрические нанотрубки. Вторая напоминает скатанный рулон или свиток. Для рассмотренных структур среднее расстояние между соседними слоями, как и в графите, составляет 0,34 нм. Обычно концы нанотрубок закрыты полиэдрами и полусферами и отличаются широким многообразием форм. Разнообразие структур проявляется как в продольном, так и в поперечном на-

правлении. Для многослойных структур значение расстояния между соседними графитовыми слоями близко к величине 0,34 нм – расстоянию между соседними плоскостями кристаллического графита. Исследования методами ЭМВР многослойных нанотрубок показали, что расстояния между слоями могут меняться от 0,34 нм до удвоенного значения – 0,68 нм. Это указывает на наличие дефектов в нанотрубках, когда один из слоев частично отсутствует. Такие дефекты видны на микрофотографиях ЭМВР. Реализация той или иной структуры в конкретной экспериментальной ситуации зависит от условий синтеза нанотрубок.

Приготовление образцов с нанотрубками для электронно-микроскопических исследований

Образцы с нанотрубками для проведения электронно-микроскопических исследований готовятся "влажным методом". В этом методе исследуемое вещество сначала суспендируется в жидкости. Правильный выбор жидкости для получения суспензии имеет большое значение. Вещество частиц не должно растворяться в жидкости и, кроме того, жидкая фаза не должна способствовать агрегированию частиц, которое ухудшает распределение частиц на поверхности предметной сетки. Для приготовления суспензии с углеродными нанотрубками используется бензол. Многие жидкости, например дистиллированная вода, обладая большей поверхностной энергией, в процессе испарения собирают в агломераты частицы вещества. Бензол этим эффектом обладает в меньшей степени, поэтому нанотрубки на предметной сетке распределяются достаточно равномерно и на ней отсутствуют агломераты искусственного происхождения.

Для раздробления скоплений нанотрубок суспензия подвергается ультразвуковому диспергированию. Для работы выбирается частота 22 кГц, время диспергирования ~ 3 мин. При этом времени диспергирования большинство частиц разделяются, и дальнейшее увеличение времени существенных изменений не дает.

Предварительно диспергированная суспензия наносится на предметную сетку с микродырками при помощи ультразвукового

излучателя – рис. 6.5. При определенной амплитуде излучателя из суспензии вылетают многочисленные мелкие капельки, образующие туман. Этот туман медленно осаждается. Если поместить предметную сетку относительно излучателя, как показано на рис. 6.5, то на нее можно осадить нанотрубки с расположением нанотрубок на предметной сетке, пригодным для их дальнейшего изучения.

Приготовленные образцы исследуются в просвечивающем электронном микроскопе.

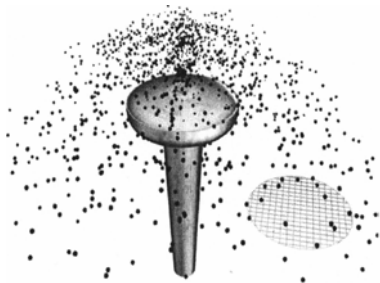


Рис. 6.5

Определение хиральности нанотрубок по микрофотографиям высокого разрешения

Для определения индексов хиральности получают электронно-микроскопические снимки нанотрубок высокого разрешения. Устройство и принцип работы ПЭМ описаны в лабораторной работе 5. Увеличенные изображения нанотрубок фотометрируют. Для этого через негатив с изображением нанотрубок пропускают пучок монохроматического света. С обратной стороны негатива интенсивность света регистрируется фотоприемником. Если по оси абсцисс отложить расстояние, а по оси ординат – интенсивность, то получится оптический профиль изображения. Таким образом, строят профили оптических плотностей изображений нанотрубок по перпендикулярным направлениям относительно оси нанотрубки. Измеряя расстояния между минимумами на этих профилях, которые соответствуют изображениям атомных слоев в нанотрубке, определяют диаметры нанотрубок. По формуле (6.1) находят индексы хиральности нанотрубок.

При определении индексов хиральности полезно использовать табл. 6.1 и 6.2. В табл. 6.1 даны индексы нанотрубок, из которых возможно образование многослойных нанотрубок одинаковой хиральности и межтрубчатое расстояние l_{002} в соответствующих многослойных нанотрубках, а в табл. 6.2 приведены возможные струк-

туры многослойных нанотрубок, составленных из нанотрубок разной хиральности.

В таблицах приняты следующие обозначения:

f' и f'' – количество периодических трансляций вдоль направления вектора C_h для внутренней и внешней трубки, соответственно;

l_{002} – расчетное межтрубочное расстояние в многослойных углеродных нанотрубках;

Δl_{002} – расчетное межтрубочное расстояние для $f = 1$;

$$l_{002} = \Delta l_{002} f; \quad f = f'' - f'.$$

Таблица 6.1

№	m	n	$k = n/m$	Δl_{002} , нм ($f = 1$)	l_{002} , нм	f
1	1	0	0	0,03920	0,35280	9
2	2	1	0,5	0,06790	0,33948	5
3	5	1	0,2	0,17964	0,35927	2
4	5	2	0,4	0,17087	0,34174	2
5	10	3	0,3	0,34842	0,34842	1

Таблица 6.2

№	m	n	$k = n/m$	d , нм	l_{002} , нм
1	4	2	0,50000	0,35062	—
2	13	1	0,07692	1,02223	0,33580
3	21	6	0,28571	1,71231	0,34504
4	30	5	0,16667	2,38448	0,33608
5	36	15	0,41667	3,05765	0,33658
6	47	8	0,17021	3,73786	0,34010
7	55	12	0,21818	4,41351	0,33782
8	59	27	0,45763	5,08703	0,33676
9	71	19	0,26761	5,76236	0,33767
10	82	3	0,03659	6,43321	0,33542
11	84	34	0,40476	7,10473	0,33576
12	99	6	0,06061	7,77597	0,33562

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Как происходит сворачивание графитового слоя в нанотрубку?
2. Что такое индексы и вектор хиральности нанотрубок?
3. Чем отличаются высокосимметричные и хиральные нанотрубки?
4. Как готовятся образцы из нанотрубок для электронно-микроскопических исследований?
5. Каким образом выполняется ультразвуковое диспергирование?
6. Что такое фотометрирование и как оно выполняется?

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Получить и зарегистрировать изображения высокого разрешения нанотрубок в ПЭМ.
2. На фотометре провести фотометрирование изображения нанотрубок и построить их профили.
3. Измерить расстояния между минимумами на профиле и определить диаметры нанотрубок.
4. На основании результатов измерений диаметров нанотрубок по формуле (6.1) рассчитать индексы хиральности нанотрубок.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Харрис П. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы XXI века. – М.: Техносфера, 2003.
2. Электронная микроскопия тонких кристаллов / П. Хирш, А. Хови и др. / Пер. с англ. – М.: Мир, 1968.
3. Шиммель Г. Методика электронной микроскопии. – М.: Мир 1972.

Лабораторная работа 7

ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ОБРАЗЦА С ПОМОЩЬЮ АНАЛИЗАТОРА ПОТЕРЬ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОНОВ

Цель:– приобретение практических навыков по определению элементного состава при помощи анализатора потери энергии электронов.

ВВЕДЕНИЕ

подавляющая часть материалов, применяемых в современном мире, являются многокомпонентными, т.е. состоят из многих элементов периодической системы Менделеева. Свойства таких материалов напрямую зависят от присутствующих в нем элементов, от их способностей образовывать ту или иную структуру. Свойства сплавов, например, зависят от многих факторов, но, прежде всего, они определяются составом присутствующих фаз и их количественным соотношением. Добавление (легирование) элементов даже в небольших количествах может существенно изменить свойства материала. Случайные примеси также могут оказать значительное влияние на свойства материалов. Обычно присутствие случайных примесей отрицательно сказывается на свойствах сплавов. Таким образом, изменяя элементный состав и их соотношение, в сочетании с различными видами обработки, можно управлять свойствами материалов. Следовательно, элементный состав является ключевым при разработке новых материалов с требуемыми свойствами.

На электронные микроскопы могут устанавливаться различные приставки–анализаторы. В этом случае электронный микроскоп называют аналитическим, и он обладает такими же возможностями, что и другие аналитические устройства. Установка на микроскоп рентгеновского энергодисперсионного анализатора позволяет определить элементный состав, а в сочетании со сканирующей

приставкой – элементное картирование по площади с привязкой к структуре образца.

Другим устройством для определения элементного состава, устанавливаемым на микроскопах, является анализатор потери энергии электронов. Использование источников электронов с полевой эмиссией, монохроматоров и энергетических фильтров в анализаторе потери энергии электронов улучшает разрешающую способность и достигает 1 эВ, что на два порядка лучше разрешения энергодисперсионного анализатора. Раньше считалось, что анализ потери энергии электронов более эффективен для легких элементов. В настоящее время анализатор потери энергии электронов успешно применяется для анализа состава образцов содержащих тяжелые элементы.

В данной лабораторной работе для определения элементного состава образца используется анализатор потери энергии электронов.

Взаимодействие электронов с образцом в просвечивающем электронном микроскопе

В ПЭМ пучок электронов падает на образец, установленный в держателе. В случае ультратонкого образца подавляющая часть электронов проходит через образец без взаимодействия. Эти электроны называют прошедшими электронами. Остальная часть испытывает взаимодействие с образцом, при этом, количество таких электронов возрастает с увеличением толщины образца. Часть электронов претерпевает обратное рассеивание, и они называются обратнорассеянными электронами. В ПЭМ вероятность обратного рассеяния довольно низка.

Взаимодействие электронов с веществом возможно с потерей и без потери энергии. При некоторых процессах взаимодействия с веществом электроны теряют энергии, т.е. происходит неупругое взаимодействие. К таким процессам относятся тормозное излучение, межзонные переходы, плазмонные возбуждения, возбуждение фононов, возбуждение вторичных электронов, возбуждение внутренних оболочек. Спектроскопия, определяющая потери энергии

электронов при неупругом взаимодействии электронов с веществом при вышеперечисленных процессах, называется спектроскопией характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ). Метод СХПЭЭ рассмотрим на примере потери энергии электрона при возбуждении внутренней оболочки атома. Пусть падающий электрон отдает часть энергии атому, возбуждая электрон в K -оболочке (рис. 7.1,а).

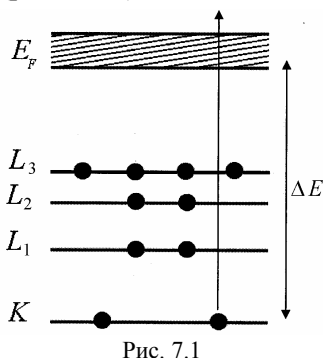


Рис. 7.1

Если все энергетические уровни ниже уровня Ферми заняты электронами в основном состоянии, то в этом случае электрон с K -оболочки может перейти на свободное место выше уровня Ферми. Такой переход возможен только в том случае, если падающий электрон отдает электрону в K -оболочке больше энергии, чем разница энергии ΔE между K -оболочкой и уровнем Ферми. В результате такой потери

энергии падающего электрона в спектре потери энергии падающих электронов, прошедших образец, появится пик, соответствующий ΔE .

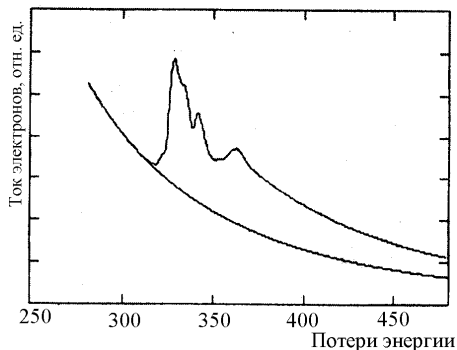


Рис. 7.2

На рис. 7.2 приведена часть такого спектра потери энергии электронов, гладкая линия соответствует фону. Пик, отвечающий ΔE , имеет несимметричную форму. Со стороны более высоких энергий он имеет хвост, а со стороны более низких энергий наблюдается резкое возрастание. Благодаря такому своему

виду пики называются краями поглощения. Поскольку каждому веществу соответствует своя пороговая энергия края поглощения, то по величине потери энергии электронов можно определить атомный номер данного элемента. Интегральная интенсивность

края поглощения определяется относительным содержанием данного элемента в образце. Таким образом, по спектру потери энергии электронов можно проводить элементный анализ образца. Спектры потери энергии электронов получают при помощи анализаторов потери энергии электронов.

Устройство и принципы работы анализатора. Потери энергии электронов

Анализаторы потери энергии электронов можно установить на просвечивающий электронный микроскоп. Такие приставки-анализаторы расширяют возможности электронных микроскопов, делая их более универсальными. Например, совместное использование его со сканирующей приставкой позволяет получить карты распределения элементного состава по образцу. Применение детекторов с улучшенными характеристиками и электронных пушек с полевой эмиссией в ПЭМ, а также использование последних разработок программного обеспечения позволило значительно улучшить точность метода СХПЭЭ.

По принципу регистрации спектра анализаторы бывают последовательного и параллельного детектирования спектра. На рис. 7.3 показана схема анализатора последовательного детектирования спектра. На микроскоп анализатор устанавливается за системой фоторегистрации. Поток электронов, прошедший образец через входную диафрагму, попадает в спектрометр. После отклонения электромагнитной системой, электроны, проходя через щель, задающую энергетическую ширину пучка электронов, прошедших через спектрометр, достигают детектора анализатора. Изменяя величину тока возбуждения электромагнитной отклоняющей системы спектрометра, можно пропустить через спектрометр электроны с разными энергиями. Если по оси x отложить величины потери энергии электронов, по оси y – интенсивность, то получим спектр энергетических потерь электронов. Такой спектр приведен в нижней правой части рис. 7.3.

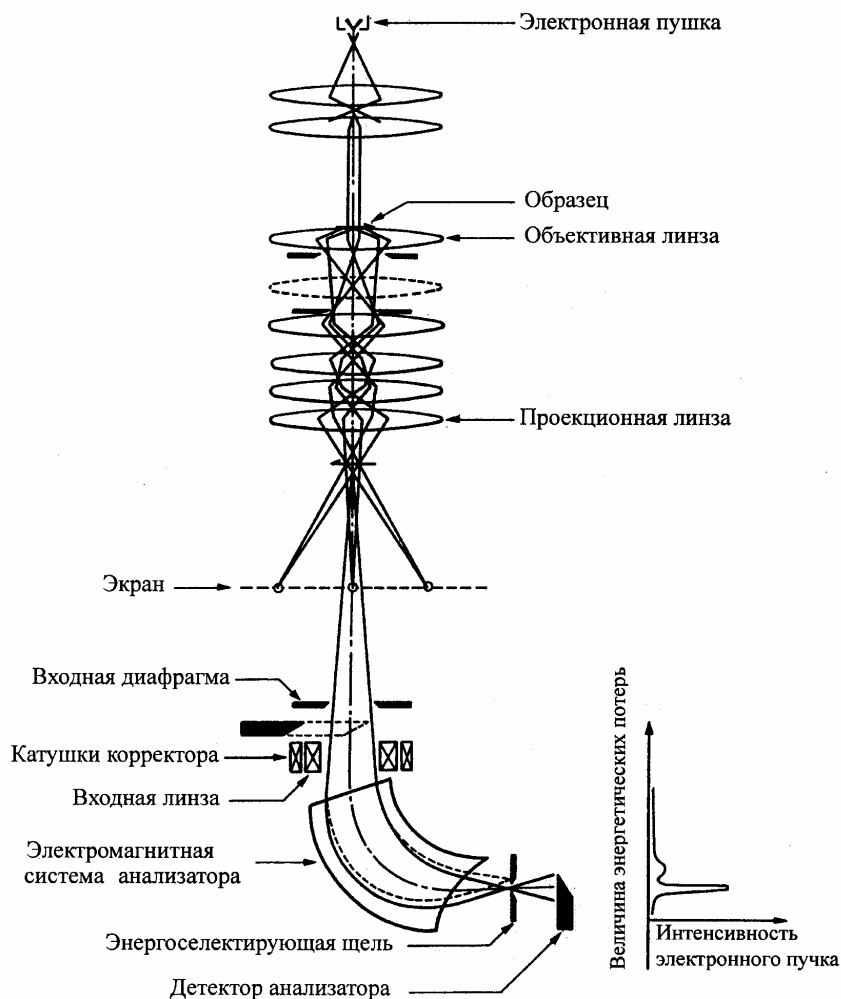


Рис. 7.3

Экспериментальный спектр энергетических потерь электронов нитрида бора, полученный с помощью метода последовательного детектирования, показан на рис. 7.4. Путем обработки такого спектра можно определить элементный состав исследуемой области образца.

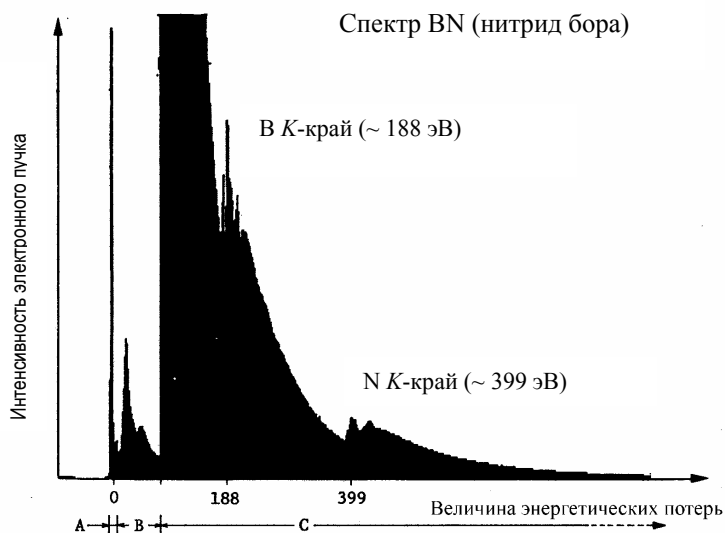


Рис. 7.4

При регистрации спектра таким способом сканирование по энергии происходит последовательно во времени. Такая система имеет относительно низкую чувствительность. В настоящее время в СХПЭЭ широкое применение нашли системы параллельного детектирования. При параллельном детектировании весь спектр регистрируется одновременно. Чувствительность такого способа детектирования намного выше и обладает большей эффективностью. Недостатком является более низкий динамический диапазон регистрации и вследствие этого возникают трудности при записи спектра с пиками, сильно отличающимися по интенсивности. Например, представляет проблему одновременно записать пик нулевых потерь, имеющий высокую интенсивность, и пик потерь на основных оболочках, имеющий низкую интенсивность.

Проведение анализа возможно в режиме дифракции и изображения. Во втором случае изображение формируется на экране ПЭМ, а на входной щели спектрометра формируется дифракционная картина. Область для анализа может быть выбрано с помощью

входной диафрагмы спектрометра. В этом режиме размер области анализа регулируется изменением увеличения микроскопа.

Определение элементного состава образца

Как было сказано выше, пороговая энергия возбуждения внутренних оболочек равна разности между энергией внутренней оболочки и энергией Ферми, и величина этой энергии для каждого элемента своя. Таким образом, путем измерения этой пороговой энергии можно идентифицировать элементный состав образца. На спектре пики, соответствующие элементам, появляются на уровне высокого фона, и для количественного анализа необходимо вычесть этот фон. Интенсивность фона I_ϕ определяется выражением

$$I_\phi = CE^{-r},$$

где E – потеря энергии; C и r – постоянные.

С другой стороны, интенсивность потерь энергии I_A на K -оболочке элемента A , попадающая в данную область анализа, теоретически описывается уравнением

$$I_A = n_A t \sigma(\beta \Delta E, E_0) I_r$$

где n_A и t – количество атомов элемента A в единице объема и толщина образца соответственно; $\sigma_A(\beta, \Delta E, E_0)$ – сечение возбуждения электрона на K -оболочке элемента A , β – приемный угол спектрометра, ΔE – ширина энергетического окна спектрометра и E_0 – энергия электронов в первичном пучке. Сечение возбуждения тем больше, чем ниже атомный номер. Поэтому метод СХПЭЭ обеспечивает более высокую чувствительность при анализе легких элементов.

Используя измеренную интенсивность сигнала и рассчитанное поперечное сечение возбуждения, число атомов A в области анализа можно оценить как

$$n_A = \frac{I_A}{I_0} \cdot \frac{1}{t \sigma_A(\beta, \Delta E, E_0)},$$

где I_0 – интенсивность первичного пучка.

Если в области анализа присутствует так же атомы элемента В, тогда

$$n_B = \frac{I_B}{I_0} \cdot \frac{1}{t\sigma_B(\beta, \Delta E, E_0)}.$$

В этом случае отношение концентраций двух элементов определяется как

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{I_A}{I_B} \cdot \frac{\sigma_A(\beta, \Delta E, E_0)}{\sigma_B(\beta, \Delta E, E_0)}.$$

Отметим, что для исследования методом СХПЭЭ необходимы тонкие образцы, в которых многократное рассеяние является пренебрежимо малым, поскольку многократное рассеяние прямо влияет на точность анализа.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

Измерение спектра характеристических потерь электронов выполняется на анализаторе потерь энергии электронов EM-ASEA10, подробное описание которого приведено в его инструкции по эксплуатации.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое спектр характеристических потерь электронов?
2. Когда возможно появление электронов характеристических потерь?
3. Как определяется элементный состав образца исходя из спектра характеристических потерь электронов?
4. Как устроен анализатор потерь энергии электронов, используемый в данной работе?

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Выбрать область анализа образца в режиме изображения и перейти в режим дифракции.

2. Запустить режим сканирования анализатора и получить спектр потери энергии электронов.
3. Используя пик нулевых потерь энергии электронов, откалибровать шкалу энергетических потерь.
4. Вычесть фон из спектра и по шкале энергетических потерь определить элементы, соответствующие пикам на спектре.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Электронная микроскопия тонких кристаллов. /П. Хирш, А. Хови и др. / Пер. с англ. – М.: Мир, 1968.
2. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия. /Д.Синдо, Т.Сикаво. / Пер. с англ. – М.: Техносфера, 2006.
3. Инструкция по эксплуатации анализатора потери энергии электронов EM-ASEA10.

Редактор *Е.Н. Кочубей*

Подписано в печать 13.11.2007.	Формат 60×84 1/16
Объем 4,5 п.л.	Тираж 150 экз.
Изд. № 3/33.	Заказ 0-654
Московский инженерно-физический институт (государственный университет). 115409, Москва, Каширское шоссе, 31 Типография издательства «Тровант», г. Троицк Московской обл.	